

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Oxicloración de metano

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Carlos Renta Huertas

DIRECTOR:

Enrique Costa Novella

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

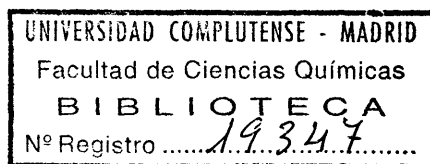
BIBLIOTECA UCM



5300125868

T 1
66.0
Nº 1

OXICLORACION DE METANO



MEMORIA

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

CARLOS RENTA HUERTAS

MADRID 1976

A MIS PADRES

La presente investigación ha sido realizada en la cátedra de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella y del profesor agregado Dr. D. José Luis Sotelo Sancho, en quienes siempre encontré el estímulo y la ayuda necesaria para realizar mi labor, por lo que deseo expresarles mi más sincero agradecimiento.

Vaya también mi gratitud para todas las personas que han colaborado en la realización de este trabajo, para todos mis compañeros de cátedra y en especial para mi mujer, por su valiosa ayuda.

Así mismo, he de mencionar al Ministerio de Educación y Ciencia por las ayudas económicas que han posibilitado la realización de mi trabajo.

INDICE

1.- RESUMEN	1
2.- INTRODUCCION	5
2.1.- Situación actual de los clorometanos.	15
2.2.- Materias primas.	22
2.3.- Objeto y alcance de la presente investigación.	26
3.- INSTALACION	29
3.1.- Reactor.	29
3.2.- Sistema de alimentación de reaccionantes	31
3.2.1.- Alimentación de metano.	31
3.2.2.- Alimentación de aire.	32
3.2.3.- Alimentación de cloruro de hidrógeno.	32
3.3.- Tratamiento de productos.	35
3.3.1.- Productos de oxidación de cloruro de hidrógeno.	35
3.3.2.- Productos de oxiclорación de metano.	36
3.3.3.- Eliminación de productos residuales.	37
3.4.- Instalación eléctrica.	39

4.- PROCEDIMIENTO	43
4.1.- Planteamiento de un experimento.	43
4.1.1.- Oxidación de cloruro de hidróge no a cloro.	43
4.1.2.- Oxicloración de metano.	44
4.2.- Desarrollo de un experimento.	45
4.2.1.- Oxidación de cloruro de hidróge no a cloro.	45
4.2.2.- Oxicloración de metano.	47
5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	51
5.1.- Selección y optimación del catalizador de oxicloración.	53
5.2.- Estudio cinético del proceso Deacon.	57
5.2.1.- Experimentos previos.	57
5.2.2.- Influencia de las etapas de transferencia de materia.	57
5.2.3.- Experimentos cinéticos.	59
5.3.- Estudio cinético de la oxicloración de metano.	59
5.3.1.- Experimentos previos.	59
5.3.2.- Variación de la actividad del catalizador.	63
5.3.3.- Influencia de las etapas de transferencia de materia.	67
5.3.4.- Experimentos cinéticos.	67
5.4.- Método de optimación de Box-Wilson.	69
5.4.1.- Diseño empírico-experimental	69

6.- DISCUSION DE RESULTADOS	81
6.1.- Selección y optimación del catalizador de oxicloración.	81
6.2.- Estudio cinético del proceso Deacon.	92
6.2.1.- Experimentos previos.	92
a.- Variación de la actividad del catalizador.	92
b.- Selección del intervalo de variables a utilizar en el estudio cinético.	93
6.2.2.- Estudio cinético.	95
a.- Consideraciones previas <u>se</u> micuantitativas.	95
b.- Tratamiento cuantitativo de las reacciones entre gases catalizadas por sólidos.	103
c.- Etapas de transferencia de materia.	104
d.- Etapas químicas.	107
6.3.- Estudio cinético de la oxicloración de metano.	120
6.3.1.- Experimentos previos.	120
a.- Variación de la actividad del catalizador.	120
b.- Selección del intervalo de variables a utilizar en el estudio cinético.	122

6.3.2.- Estudio cinético.	124
a.- Consideraciones previas semicuantitativas.	124
b.- Etapas de transferencia de materia.	141
c.- Etapas químicas.	143
6.4.- Método de optimación de Box-Wilson.	162
6.4.1.- Ajuste de una superficie de respuesta a la región estudiada	162
6.4.2.- Interpretación de la superficie de respuesta.	164
7.- CONCLUSIONES	171
8.- RECOMENDACIONES	177
9.- APENDICES	179
9.1.- Instalación : Detalles y Accesorios.	179
9.1.1.- Detalles del aparato.	179
9.1.2.- Válvulas.	179
9.1.3.- Dispositivos de medida.	181
a.- Medidores de caudal <u>utilizados</u> .	181
b.- Sistemas de regulación y control de la temperatura.	185
9.2.- Detalles de procedimiento.	188
9.2.1.- Preparación de catalizadores.	188
9.2.2.- Métodos de análisis.	190
a.- Cloro producido.	191
b.- Cloruro de hidrógeno libre	193
c.- Metano y clorometanos.	194

9.3.-	Métodos de cálculo.	208
9.3.1.-	Cálculo de un experimento de oxiclорación.	208
a.-	Análisis de los productos de reacción.	209
b.-	Cálculos finales.	214
9.3.2.-	Cálculo de las presiones parciales en el reactor.	217
9.3.3.-	Cálculo de las velocidades <u>netas</u> de aparición y desaparición de productos y reaccionan <u>tes</u> .	219
9.4.-	Estudio cinético del proceso Deacon.	220
9.4.1.-	Deducción de las ecuaciones de velocidad.	220
9.4.2.-	Integración de las ecuaciones de velocidad.	243
9.5.-	Estudio cinético de la oxiclорación de metano.	248
9.5.1.-	Deducción de las ecuaciones de velocidad.	248
9.6.-	Investigación operativa.	270
9.6.1.-	Introducción.	270
9.6.2.-	El objetivo.	273
9.6.3.-	El sistema.	275
9.6.4.-	El modelo.	279
9.6.5.-	Método de optimación de Box-Wilson.	296

a.- Diseño empírico-experimen <u>tal</u> alrededor de un punto inicial.	
(Planteamiento de la expe <u>rim</u> entación).	297
b.- Ajuste de la superficie de respuesta.	302
c.- Desplazamiento de las con <u>di</u> ciones operativas en di <u>rección</u> al óptimo.	306
d.- Diseño empírico-experimen <u>tal</u> en la subregión óptima.	310
e.- Interpretación de la super <u>f</u> icie de espuesta.	310
NOMENCLATURA	313
BIBLIOGRAFIA	317

1.- RESUMEN

En esta memoria se informa sobre los resultados obtenidos en la preparación y optimación de un catalizador de oxiclорación, así como del estudio cinético de los procesos de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro (proceso Deacon) y de oxiclорación de metano en fase de vapor y en presencia del catalizador desarrollado.

El creciente interés por los clorometanos, unido al abaratamiento de las materias primas utilizadas, motivado por la introducción de métodos petroleoquímicos para la obtención de metano de diversa procedencia y los grandes excedentes de cloruro de hidrógeno de las numerosas industrias de cloración existentes, ha permitido su producción a escala industrial, siendo su crecimiento uno de los más destacados de toda la industria química de derivados organoclorados.

El precio del metano, la elevada conversión de clorometanos que se obtiene en su reacción con el cloruro de hidrógeno, siempre que se disponga de un buen catalizador, determinan que este proceso resulte competitivo con los actualmente existentes para la obtención de

dichos derivados.

Las ventajas que presentan los procesos de oxiclорación sobre los de clорación clásica (términos o catalíticos) son, por otro lado, evidentes. Los innumerables estudios y publicaciones aparecidas ultimamente sobre los procesos de oxiclорación, son quizás, el mejor exponente de esta afirmación.

Pese a los numerosos trabajos científicos de los últimos años sobre el proceso de oxiclорación de metano, no se dispone de todos los datos que fuera de desear para su realización práctica, ya que las elevadas temperaturas de trabajo hasta ahora propuestas, influyen seriamente sobre la actividad del catalizador y la selectividad del proceso. Por otro lado, gran parte de la información existente está protegida por patentes, por lo que lógicamente no resulta muy explícita.

Por estas razones se consideró interesante iniciar una investigación sobre el mencionado proceso para tratar de encontrar un buen catalizador para el mismo, esclarecer su mecanismo y poder obtener datos cinéticos útiles para la evaluación tecnológica del mismo.

A tal fin se montó la instalación necesaria, consistente en un reactor integral de lecho catalítico fluidizado que había de permitir un estrecho control de la temperatura, variable fundamental en el pro-

ceso, que no varió nunca más de 1-2 °C alrededor del valor deseado.

Una vez puestos a punto los métodos analíticos que permitan determinar cuantitativamente reaccionantes y productos, se seleccionaron los componentes básicos del catalizador y se optimó su composición, teniendo en cuenta además sus condiciones mecánicas y de fluidización.

Estudiada la variación de actividad con el tiempo de utilización, se procedió a la realización de 36 y 60 experimentos útiles para el estudio cinético de los procesos de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro y de oxicloración de metano respectivamente. Así mismo se optimó el proceso de oxicloración de metano por el método de Box-Wilson, respecto al rendimiento global de clorometanos, obteniéndose datos suficientes para establecer las condiciones óptimas para la obtención preferencial de cualquiera de ellos.

Se llegó a mecanismos plausibles para ambos procesos. La integración de las ecuaciones diferenciales respectivas ha proporcionado valores de los rendimientos en cloro y cloruro de hidrógeno no reaccionado, que se apartan de los resultados experimentales en menos del 5%.

El diseño experimental elaborado para la optimación del proceso de oxicloración de metano, condujo a una ecuación representativa de la respuesta del sis

tema, que permite predecir el comportamiento del mismo, en la región estudiada, con un grado de fiabilidad no inferior al 95 por ciento.

2.- INTRODUCCION

Desde que Hass y McBee en 1935 demostraron con sus estudios, la importancia de la cloración de hidrocarburos, la industria del cloro sufrió un empuje tan considerable que aún en la actualidad destaca su acentuado crecimiento.

A pesar de ello, el método más importante para la producción en gran escala de cloro sigue siendo la vía electrolítica. Sin embargo, la producción de cada tonelada de cloro por este procedimiento, implica la producción simultánea de otra de sosa cáustica (1), lo que representa uno de los principales problemas de esta industria, pues el crecimiento anual de la demanda de cloro es un 7-10% mayor que el de la demanda de hidróxido sódico. Técnicamente, la inevitable producción simultánea de hidróxido sódico determina un gran excedente de este producto en la industria química mundial, y que el precio del cloro siga subiendo anormalmente para soportar cada vez una mayor proporción del coste global de producción.

Aunque este hecho constituye un incentivo para tratar de lograr un uso eficiente del cloro producido, se puede afirmar que por razones técnicas, resulta muy

difícil de conseguir en la práctica. En efecto, actualmente, más del 70% de la producción mundial de cloro se destina a la fabricación de derivados halogenados de compuestos orgánicos, procesos en los que casi sin excepción, solo el 50% del cloro utilizado aparece en el producto final. La otra mitad, se convierte en cloruro de hidrógeno o cloruros salinos. Este constituye el más claro ejemplo de la pobre utilización del cloro, globalmente hablando, ya que estos subproductos no se encuentran al final del proceso en condiciones de una utilización inmediata.

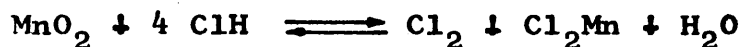
Para evitar este exceso de producción de cloruro de hidrógeno, que es el subproducto principal, se han desarrollado diferentes procesos que esencialmente se pueden agrupar en :

I - Recuperación de cloro a partir del cloruro de hidrógeno.

II - Utilización directa del cloruro de hidrógeno en presencia de oxígeno como mezcla clorante.

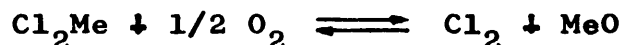
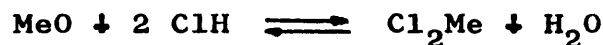
I.- En la última década, han aparecido resúmenes con diversas posibilidades de recuperar cloro a partir de cloruro de hidrógeno (2) (3). Se pueden destacar como más importantes las cuatro siguientes :

1.- Oxidación directa del cloruro de hidrógeno con agentes inorgánicos. Es sobradamente conocida por ejemplo, la reacción del cloruro de hidrógeno con piroluxita (MnO_2) ya estudiada por Weldon en 1866.



Su principal inconveniente radica en el bajo rendimiento en cloro (30-50%), la pérdida de cloruro de hidrógeno como Cl_2Mn y el elevado precio de la piroluxita.

2.- Oxidación en dos etapas, utilizando óxidos y cloruros metálicos (de hierro y magnesio, fundamentalmente).



En una primera etapa, reaccionan los óxidos con cloruro de hidrógeno para formar el cloruro metálico. A continuación, el cloruro se oxida con aire para obtener cloro y regenerar el óxido inicial. Este método fué pronto abandonado, pues al bajo rendimiento del proceso químico en sí, había que sumar las pérdidas por volatilización del cloruro metálico a causa de las elevadas temperaturas utilizadas.

3.- Electrolisis del cloruro de hidrógeno. Aunque este proceso resulta atractivo desde el punto de vista tecnológico, su rentabilidad está condicionada a la disponibilidad de energía eléctrica de bajo coste.

4.- La oxidación catalítica en fase gaseosa del cloruro de hidrógeno, constituyó una de las soluciones

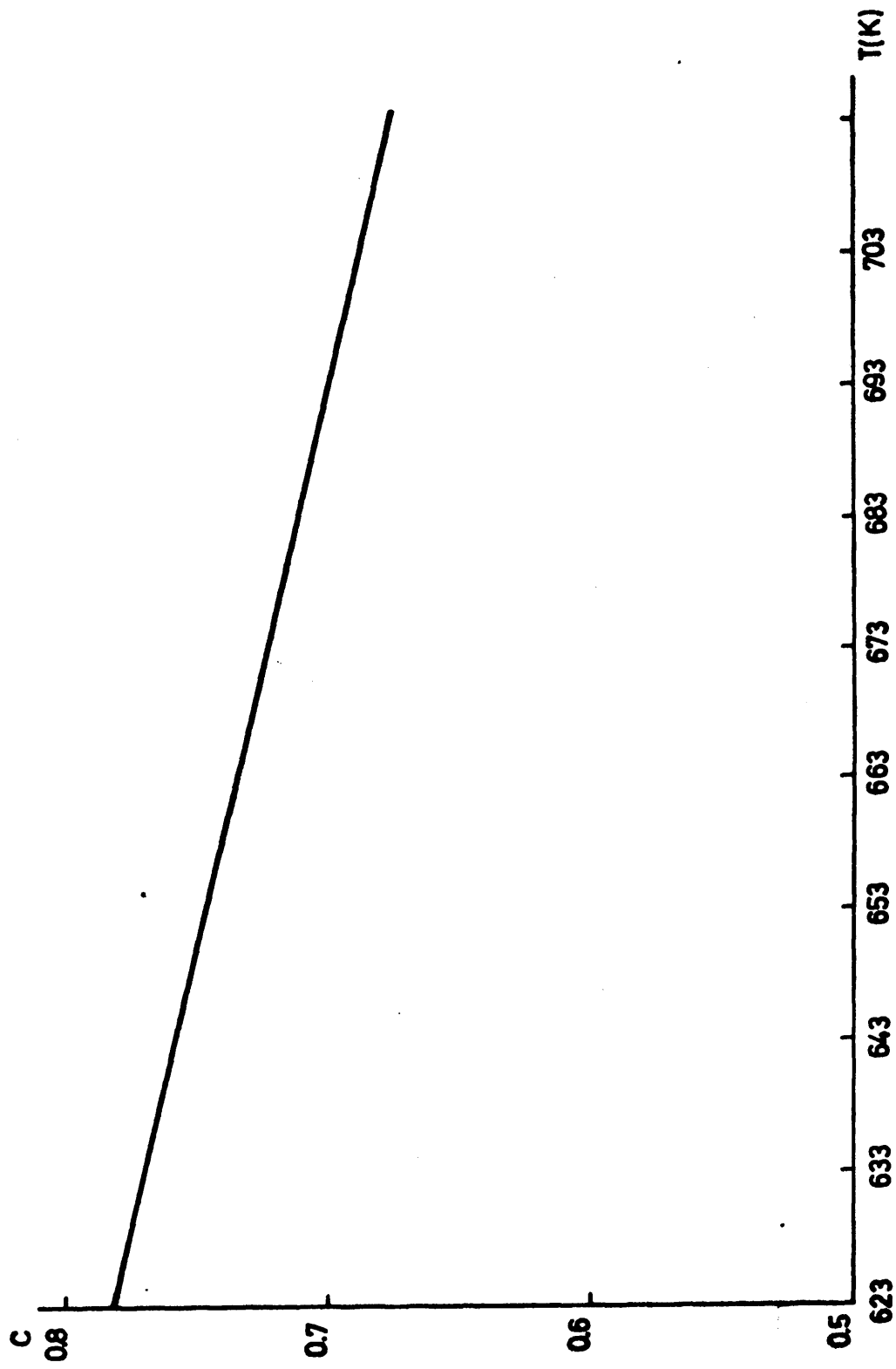
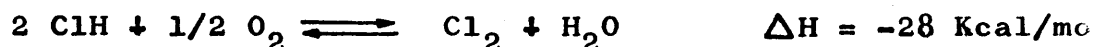


FIGURA 2.1

más generalizadas para resolver el problema del cloro en instalaciones industriales.

La oxidación de cloruro de hidrógeno es una reacción exotérmica reversible, que puede representarse por la siguiente ecuación :



La reacción en fase homogénea es lenta, pero Deacon (4) (5) (6) utilizando como catalizador cloruro de cobre en sus dos estados de oxidación, sobre un soporte inerte, consiguió que la velocidad de reacción fuera suficientemente alta a temperaturas a las que la conversión de equilibrio era aceptable desde un punto de vista individual.

Habida cuenta de que la constante de equilibrio viene dada por la ecuación :

$$\lg K = \frac{58881.7}{T} - 0.93035 \lg T + 1.3704 \cdot 10^{-4} T - 1.7581 \cdot 10^{-8} T^2 - 4.1744$$

la conversión de equilibrio (7) en función de la temperatura para una relación estequiométrica ClH/O_2 indica que la máxima conversión de cloruro de hidrógeno teóricamente alcanzable, disminuye rápidamente al aumentar la temperatura, como puede apreciarse en la figura 2.1 (85% a 300°C, 66% a 450°C, 58% a 550°C).

A este efecto negativo de la temperatura sobre la conversión de cloruro de hidrógeno hay que su-

mar los inconvenientes derivados de la temperatura a la que Deacon se vió forzado a operar (450-550°C) para que la velocidad de reacción fuera adecuada. Entre ellos se pueden destacar :

a.- El componente activo del catalizador, cloruro de cobre, muestra una marcada tendencia a la sublimación a temperaturas superiores a 400°C. Por este motivo, las pérdidas de catalizador son importantes y la vida del mismo se acorta notablemente.

Actualmente, se han propuesto soluciones para disminuir la volatilidad de esta sal por adición de cloruros de metales alcalinos (sodio y potasio fundamentalmente) (8).

b.- La exotermicidad de la reacción de cloración dificulta el control de la temperatura, dando lugar a puntos calientes en los que la volatilización adicional del catalizador y la formación de productos indeseables empeoran las conversiones alcanzadas.

En este sentido, la posterior utilización de lechos catalíticos fluidizados (1) (9), ha mejorado notablemente el comportamiento del sistema.

c.- La corrosividad del sistema crece al hacerlo la temperatura, por lo que el equipo resulta más costoso y la técnica de trabajo más compleja.

Por otro lado y aunque la estequiometría de la reacción indica que un aumento de presión debe desplazarla hacia el segundo miembro, en la práctica este efecto

es sumamente reducido (1). Tampoco parece afectar sensiblemente al comportamiento del sistema la sustitución del aire por el oxígeno o aire enriquecido (1) (10).

El proceso Deacon fue utilizado comercialmente en el pasado, cuando la fabricación de sosa por el método Le Blanc facilitaba grandes cantidades de cloruro de hidrógeno subproducto. Sin embargo, el desarrollo del proceso electrolítico motivó su posterior abandono.

Diversos autores (1) (11) (12), han estudiado las variables que afectan a la velocidad de reacción del proceso Deacon así como el mecanismo a través del cual el cloruro de cobre ejerce su acción catalítica (13) (14) (15) (16).

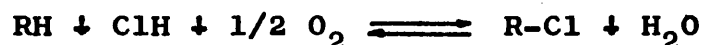
Las numerosas patentes y trabajos de investigación aparecidos desde 1900 que tratan de mejorar el proceso propuesto por Deacon, son quizás el mejor exponente de los problemas y dificultades que entraña la aplicación industrial de este proceso.

Como se ve, el desarrollo industrial del proceso Deacon, tanto técnica como económicamente, ha de supeditarse al descubrimiento de nuevos catalizadores que proporcionen elevadas velocidades de reacción a menores temperaturas que las utilizadas inicialmente.

II.- La utilización de cloruro de hidrógeno y aire (oxígeno) como mezcla clorante de un hidrocarburo, constituye la segunda posibilidad de recuperación del exceso de cloruro de hidrógeno, subproducto de las reacciones d.

cloración. La gran importancia adquirida por estos procesos y sus peculiares características, ha motivado la denominación propia de procesos de oxiclорación.

En ellos, el hidrocarburo entra a formar parte de la alimentación con los reaccionantes del proceso propuesto por Deacon. El sistema pues, puede representarse por la siguiente ecuación :



Las primeras comunicaciones sobre la utilización de este procedimiento de cloración se remontan a los años 1919-1926 (17) (18) (19), en los que se menciona la cloración de benceno a clorobenceno, de etileno a dicloroetano y de metano a clorometanos.

La cloración oxidativa del benceno ha dado lugar al proceso Raschig, vía fenol (20), mientras que la oxiclорación del etileno ha permitido la producción industrial de dicloroetano (21).

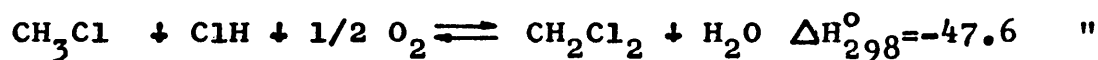
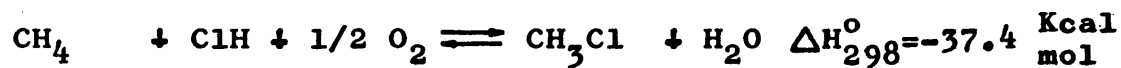
La reacción de oxiclорación de metano, conocida ya en 1921 (22), ha sido objeto de numerosos estudios y publicaciones (23) (24) (25). A pesar de todo, siguen surgiendo problemas de tipo tecnológico a la hora de su realización práctica. El motivo de estas dificultades reside fundamentalmente en el hecho de que la temperatura de oxiclорación del hidrocarburo inferior (metano), resulta más elevada que en el caso de benceno o etileno y en tales circunstancias, las reacciones secundarias de combus-

ti3n del hidrocarburo, implican un peor control del proceso y una tecnologa m3s dificultosa.

Los catalizadores m3s comunmente empleados est3n formados por cloruros de metales en estados de oxidaci3n variables y ocasionalmente 3xidos. Figuran como m3s importantes los cloruros de cobre, metales alcalinos, hierro, tierras raras, antimonio, vanadio, molibdeno, telurio y titanio (26) (27) (28) (29) (30) (31).

Meissner y Thode (23) y Topchiev y Krentsel (32) operando con un catalizador constituido por cloruro c3uprico soportado sobre piedra p3mez, indican haber conseguido una elevada conversi3n de metano, a costa de transformar un 40 - 50% del hidrocarburo total alimentado en mon3xido y di3xido de carbono. Otros autores sugieren el uso de catalizadores a base de silicato c3uprico en lecho fluidizado (33), la diluci3n del catalizador con un s3lido inerte (34) u operar con catalizadores constituidos por mezclas de sales met3licas en estado fundido (24). Un modo particular de efectuar la reacci3n de oxiclora - ci3n consiste en oxidar en una primera etapa un catalizador de cloruro cuproso a c3uprico mediante oxigeno y cloruro de hidr3geno y, posteriormente, hacerlo reaccionar con el hidrocarburo (35).

De lo anteriormente expuesto se deduce que la oxiclora - ci3n de metano, que puede esquematizarse por el siguiente sistema de reacciones consecutivas (36) :



se verá afectada por los mismos problemas surgidos para el proceso Deacon. De las numerosas publicaciones que sobre este tema han aparecido en los últimos años, cabe destacar las que estudian la velocidad de oxiclорación de metano en función de la velocidad de oxidación del cloruro de hidrógeno a cloro (37) (38) y las que tratan de ex-plicar la distribución de clorometanos en función del grado de cloración (39) (40) (41) (42) (43).

Respecto a este último punto parece ser, según se desprende de la bibliografía existente, que la distribución de clorometanos es fija para un grado de cloración determinado, independientemente del sistema catalífitico o de reacción utilizado para conseguirlo. Esta cir - cunstancia ha movido el interés de ciertos autores (43a) (43b) por establecer un modelo matemático capaz de repro - ducir esta particular característica del proceso de oxi - cloración de metano.

De todas formas el compromiso, al igual que en el proceso Deacon, queda pues centrado en el descubri -

miento y desarrollo de nuevos catalizadores de oxiclora -
ción que proporcionen elevadas conversiones y eliminen la
necesidad de utilizar las elevadas temperaturas de trabajo
actuales y sus indeseables efectos.

2.1.- SITUACION ACTUAL DE LOS CLOROMETANOS

El interés mostrado en los últimos años por el desarrollo tecnológico de la oxiclora - ción de metano está basado sin duda en el continuo crecimiento de la produc - ción de clorometanos y los innumerables usos y aplicacio - nes a que se destinan.

En la figura 2.2. se representa la produc - ción de clorometanos en Estados Unidos (47) a partir de 1940 y en la tabla 2.1 sus principales usos y aplicaciones derivados de las propiedades físicas y químicas que presen - tan (44) (45).

- Cloruro de metilo (monoclorometano) (CH_3Cl)

A temperatura y presión ordinarias es un gas de olor etéreo, no irritante y sabor dulce. Comercialmente se maneja licuado. El líquido es miscible con los principales disolventes orgánicos y sólo ligeramente soluble en agua. Cuando está seco el líquido es estable y no corrosivo pero en presencia de impurezas se descompone len - tamente llegando a ser corrosivo para los metales, particu -

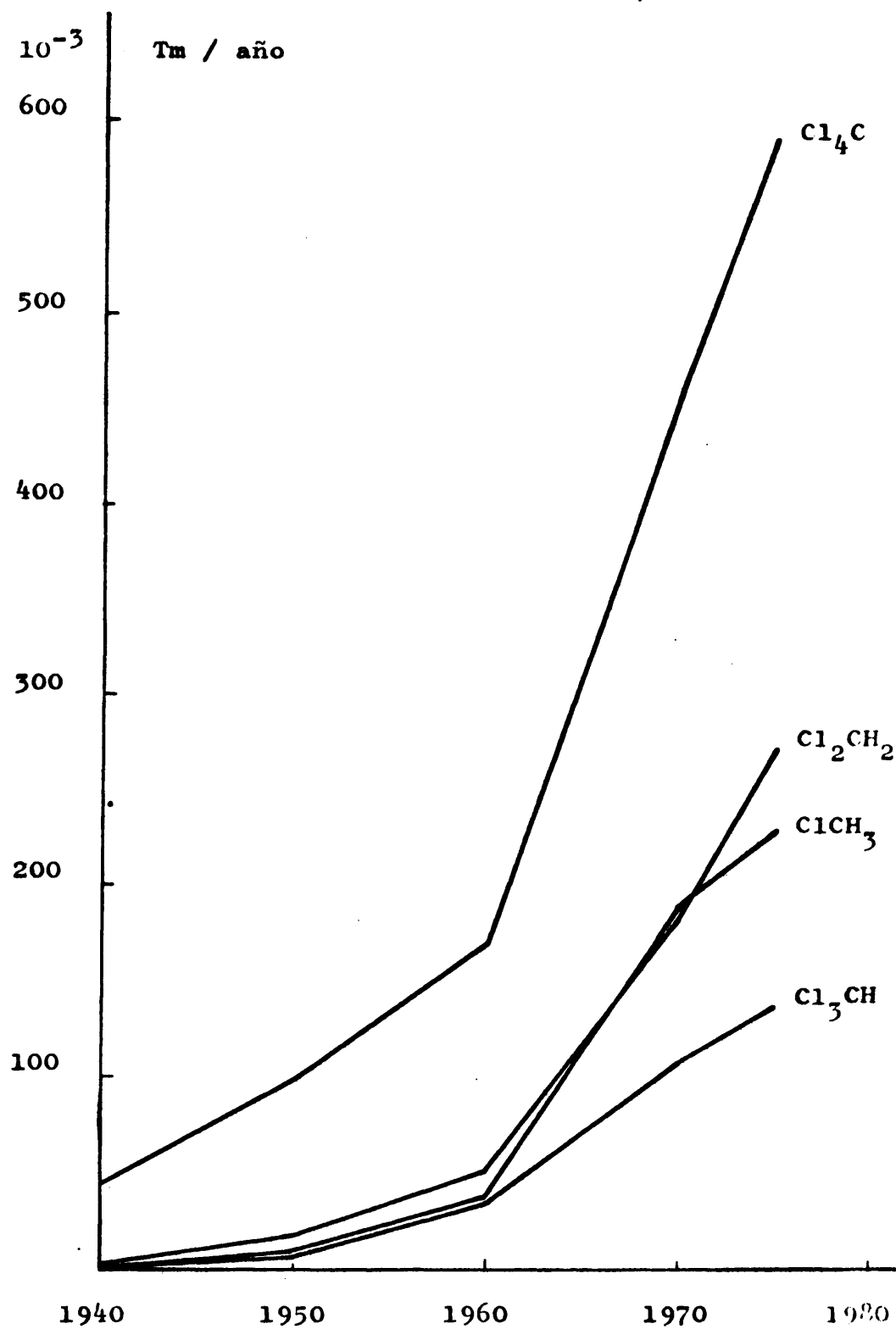


FIGURA 2.2

TABLA 2.1

CLOROMETANOS

USOS Y APLICACIONES

- CLORURO DE METILO	%
Siliconas	40
Tetrametil-plomo	36
Fibras butílicas	4
Metil Celulosa	4
Herbicidas	4
Aminas Cuaternarias	3
Otros usos	9
- CLORURO DE METILENO	%
Quitaesmaltes	32
Preparación de aerosoloes	20
Desengrasantes	10
Plásticos	10
Otros usos	28
- CLOROFORMO	%
Refrigerantes y propelentes	60
Resinas	19
Otros usos	21
- TETRACLORURO DE CARBONO	%
Refrigerantes y aerosoles	80
Otros usos	20

larmente para el aluminio, zinc y magnesio. En estado gaseoso es moderadamente inflamable y puede producir serios efectos tóxicos por prolongada exposición a concentraciones elevadas.

En España (46) (47) la producción es estacionaria desde 1965 (350 Tm/año), pero el consumo creciente motiva que cada vez sean más elevadas las importaciones.

Los precios actuales para el cloruro de metilo (45) (46) (47) (48) son en Estados Unidos y España de 240 dólares/Tm. y 35.000 pts/Tm. respectivamente. Esta gran diferencia es debida sin duda a la menor capacidad de producción de la industria española y la tecnología empleada.

Actualmente existen dos procesos fundamentales con algunas variantes cada uno para la fabricación de cloruro de metilo (44) (48) :

- 1.- Hidrocloración de metanol.
- 2.- Cloración de metano.

El primero, más antiguo, proporciona como único producto cloruro de metilo, con rendimientos próximos al 95%, mientras en el segundo se obtienen simultáneamente los cuatro clorometanos, con un reparto variable entre el 100% de cloruro de metilo y tetracloruro de carbono como único producto final, en función del grado medio de cloración.

El hecho de que se utilicen simultáneamen-

te ambos procedimientos puede deberse a que si bien el metano, como materia prima, resulta mucho más barato que el metanol, el cloro empleado en el segundo proceso resulta más caro que el cloruro de hidrógeno necesario para el primero. Por otro lado las instalaciones actuales basadas en la hidroc loración de metanol son tan numerosas que la inercia a cambiar de procedimiento resulta considerable. Baste decir que en Estados Unidos el 92% se produce por el procedimiento más antiguo. En España actualmente, la obtención de cloruro de metilo se realiza exclusivamente vía metanol.

- Cloruro de metileno (diclorometano) (CH_2Cl_2)

Es un líquido incoloro, pesado y muy fluido, con un agradable olor a éter. Es el menos tóxico de los clorometanos (49). Sus excelentes propiedades como disolvente constituyen la base principal de sus aplicaciones industriales. El cloruro de metileno es prácticamente ininflamable (pero es capaz de formar mezclas explosivas con aire u oxígeno, en ciertas condiciones). Es una de las cloroparafinas más estables, no mostrando señales de descomposición ni con la presencia del agua ni con los metales, incluso por encima de su punto de ebullición; el cloruro de metileno comercial, sin embargo, frecuentemente contiene pequeñas cantidades de aditivos estabilizadores.

La producción de cloruro de metileno en Es

tados Unidos (48) comenzó en 1944 con 3.800 Tm. estando prevista para 1975 una producción de más de 270.000 Tm. La producción española se inició en 1973, situándose en la actualidad en unas 8.000 Tm/ año.

Los precios del mercado interior (45) (46) (47) (48) son para Estados Unidos y España de 330 dólares la tonelada y 30.000 pts/Tm. respectivamente (Abril 1975)

Aunque existen otros procedimientos de fabricación de menor entidad se puede decir que, prácticamente, todo el cloruro de metileno se obtiene por cloración directa de metano, produciéndose, como en el caso del cloruro de metilo, los cuatro clorometanos simultáneamente.

- Cloroformo (triclorometano) (CHCl_3)

En condiciones ordinarias es un líquido de aspecto acuoso, pesado, volátil, no irritante y de olor agradable. No es inflamable, pero mezclado con alcohol y en estado de vapor arde con llama de color verdoso. Es menos estable que los dos clorometanos inferiores y se descompone a temperatura ordinaria con luz solar y en ausencia de aire o en la oscuridad en presencia del mismo. El fosgeno es uno de los productos de su descomposición oxidativa.

Entre las aplicaciones ya indicadas para el cloroformo, se pueden citar además, las que lo utilizan como agente de extracción y purificación de penicili

na y otros antibióticos, así como el empleo como materia prima en la fabricación de drogas y pesticidas.

En España la producción, recientemente ampliada, ascenderá a 4.000 Tm. en 1975 (46) (47).

El mercado interior en Estados Unidos y España presenta para el cloroformo, unos precios de 330 dólares/Tm. y 28.000 pts/Tm. respectivamente.

Aunque la principal vía de fabricación es la cloración del metano, es en el único de los cuatro clorometanos en que la oxiclорación tiene alguna aplicación inicial (en Estados Unidos).

- Tetracloruro de carbono (Tetraclorometano) (CCl_4)

Es un líquido incoloro, pesado y de un olor característico, no irritante. Sus vapores en contacto con una llama o una superficie muy caliente se descomponen, dando productos como el fosgeno de toxicidad sobradamente conocida. El 92% de su peso molecular es debido al cloro. Es el más tóxico de los clorometanos y el más sensible a la oxidación térmica, por lo que el producto comercial va casi siempre acompañado de estabilizadores. De entre sus propiedades (44) (45) se puede destacar la que lo caracteriza como un poderoso disolvente de asfaltos, resinas, bitúmenes, fibras, gomas, etc. y otros productos similares.

El tetracloruro de carbono supera en cuanto a producción a los otros tres clorometanos en conjunto, siendo previsible en Estados Unidos una producción de

unas 600.000 Tm. (1975). En España se producirán (46) (47) en 1975, unas 25.000 Tm.

El precio comercial es de 225 dólares/Tm . en Estados Unidos y de 16.000 pts/Tm. en España (45) (46) (47) (48).

Aunque el 80% de la producción mundial se destina a la fabricación de líquidos refrigerantes y aerosoles, encuentra también aplicaciones como extintor de fuegos, agente de limpieza, disolvente y agente fumigante.

La mayor parte se produce por cloración directa de metano, junto con los otros tres clorometanos. El resto se obtiene por cloración de disulfuro de carbono y en menor proporción, como coproducto en la cloración térmica de hidrocarburos para la obtención de percloroetileno.

2.2.- MATERIAS PRIMAS

- Metano

El metano es quizás el hidrocarburo más abundante de la naturaleza. Se encuentra formando parte del gas natural, del que representa aproximadamente el 80-90% en volumen.

A pesar de ser una importante materia prima base de la producción de metanol y sus derivados, encuentra su principal aplicación como combustible. Sus propiedades físicas hacen de esta sustancia fósil, no tóxica y de

llama limpia no contaminante, un combustible muy ventajoso en cualquier proceso industrial, pues permite una utilización más racional de la energía y, en las operaciones a fuego directo (procesos cerámicos, metalúrgicos, etc.), una mejora en la calidad del producto final obtenido.

Su consumo ha experimentado tal crecimiento en los últimos años, como puede apreciarse en la tabla 2.2, que en la actualidad cubre aproximadamente el 30% de las necesidades energéticas mundiales.

TABLA 2.2

CONSUMO DE METANO EN MILLONES DE M³ POR AÑO

<u>AREAS DE CONSUMO</u>	<u>1968</u>	<u>1970</u>	<u>1975</u>	<u>1980</u>
Estados Unidos	563170	665050	817870	962200
URRS y P. del Este	203081	236645	344637	449319
Oeste de Europa	40978	77882	143764	203675
América Latina	33620	53912	59911	107823
Canadá	21678	24310	33168	38431
Asia del Pacífico	8971	10782	25753	44912
Africa	7783	8971	12565	17971
<u>TOTAL</u>	<u>879281</u>	<u>1077552</u>	<u>1437668</u>	<u>1824331</u>

Esta circunstancia ha motivado la búsqueda y descubrimiento de nuevas reservas de gas natural, así como la producción industrial de metano. De entre los procesos de obtención de metano por vía química se pueden

destacar el reformado con vapor, el craqueo, hidro craqueo y la pirólisis de hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular. No obstante su producción industrial va en función de las reservas naturales de cada país.

En España el gas natural se importa en su mayoría de Libia en condiciones ventajosas, existiendo un pequeño yacimiento en la provincia de Alava. A pesar de todo, su consumo es tan importante que ya existe producción de metano sintético, siendo de destacar la llevada a cabo en el complejo industrial de la zona franca del puerto de Barcelona que ocupa, como dato significativo, una extensión aproximada de 200.000 m².

Pese a no disponer de datos de precio de mercado actualizados se puede afirmar que la utilización de un combustible clásico como materia prima química, resultará siempre ventajosa.

- Cloro

El cloro está considerado en la actualidad como uno de los productos inorgánicos más importantes en cuanto al crecimiento de su producción. Este hecho es sin duda debido al aumento de la demanda de productos organoclorados, ya que aproximadamente el 70% de la producción mundial de cloro se emplea para tal fin.

En la tabla 2.3 se indica la producción de cloro en diversos países así como la de España que está cifrada en unas 400.000 Tm. para 1975.

TABLA 2.3

PRODUCCION DE CLORO EN MILES DE TM/AÑO

	<u>1960</u>	<u>1965</u>	<u>1970</u>	<u>1975</u>
E.E.U.U.	4033	5876	8856	(10000)
Alemania	658	1081	1726	(2600)
Francia	331	588	1027	(1500)
Italia	287	581	829	(1200)
España	35	78	174	(400)

Este aumento de producción ha venido acompañando de un crecimiento del precio de cloro líquido, como se puede ver en la tabla 2.4

TABLA 2.4

PRECIO INTERIOR DEL CLORO (POR TM)

	<u>1965</u>	<u>1970</u>	<u>1975</u>
E.E.U.U. (\$)	76	82	(137)
Italia (Lir.)	40000	50000	(75000)
España (Pts.)	4750	5000	(5880)

De entre las principales empresas nacionales productoras de cloro se pueden destacar: Solvay y Cia., Electroquímica de Flix y Energía e Industrias Aragonesas, con una capacidad de producción que supera el 60% de la total instalada en nuestro país.

- Cloruro de hidrógeno

En cuanto al cloruro de hidrógeno se refiere, el hecho de que se obtenga como subproducto de las numerosas industrias de cloración, hace que tanto su precio como su producción estén sujetos a variaciones no concordes con su utilización como materia prima.

Por otra parte y dado que su forma comercial más frecuente es la de ácido clorhídrico de distintas calidades, no se pueden indicar datos significativos de su valor como especie química cloruro de hidrógeno. Únicamente es de destacar que el cloruro de hidrógeno, en estado gaseoso o como ácido clorhídrico, es un gran excedente de la industria química mundial, caracterizado como tal por su bajo precio.

2.3.- OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

A la vista de lo que antecede cabe plantear las siguientes consideraciones :

- Las propiedades físicas y químicas de los clorometanos y sus innumerables aplicaciones como tales o como materias primas de derivados organoclorados más complejos, los sitúan como compuestos de gran utilidad.
- El acentuado crecimiento de su producción y las constantes ampliaciones industriales realizadas tanto a

nivel nacional como mundial, son un claro exponente del interés que los clorometanos han alcanzado en la actualidad. (Sirva como ejemplo que sobre una producción nacional de 25.000 Tm. de tetracloruro de carbono en 1975, están ya previstas ampliaciones adicionales de unas 13.000 Tm/año).

- El constante aumento del precio del cloro a pesar de su creciente producción y los grandes excedentes de cloro de hidrógeno, están provocando un desplazamiento progresivo hacia la utilización de este último como agente de cloración (procesos de oxiclорación).

- Pese a las indudables ventajas de los procesos de oxiclорación sobre la cloración directa y a los numerosos estudios que sobre ellos se han realizado, todavía no se dispone de todos los datos que fuera de desear a la hora de su realización práctica. Por otra parte, de las investigaciones realizadas hasta el momento, las que no están protegidas por patentes muestran únicamente aspectos parciales del proceso global de oxiclорación.

- El carácter exotérmico de la reacción y las elevadas temperaturas de trabajo en el proceso concreto de oxiclорación de metano, crean serios inconvenientes en cuanto a la estabilidad de los catalizadores utilizados.

Con estas premisas de base se planteó la investigación para cubrir las siguientes etapas :

- 1.- Diseño y montaje de un reactor integral de lecho catalítico fluídizado donde llevar a cabo la experimenta -

ción.

2.- Establecimiento de métodos analíticos adecuados para los productos manejados.

3.- Preparación y optimación de un catalizador de oxícloración.

4.- Estudio de la actividad del catalizador de oxícloración en función del tiempo de utilización.

5.- Selección de los intervalos más adecuados para las distintas variables.

6.- Obtención de datos cinéticos para el sistema catalítico utilizado, con los que deducir ecuaciones de velocidad de la reacción de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro.

7.- Selección de un campo de valores adecuado para las distintas variables y estudio en el mismo del proceso de oxícloración de metano por el método de optimación de Box-Wilson.

8.- Obtención de datos cinéticos para el proceso de oxícloración de metano con miras a esclarecer el mecanismo de la reacción y tratar de deducir ecuaciones de velocidad útiles para el diseño de los reactores donde poder desarrollar el proceso.

3.- INSTALACION

La instalación utilizada en la presente investigación está esquematizada en el diagrama de flujo de la figura 3.1. Consta de las siguientes partes :

- Reactor.
- Sistema de alimentación de reaccionantes.
- Sistema de recogida y tratamiento de productos.
- Instalación eléctrica.

3.1.- REACTOR

Los experimentos se han realizado en un reactor integral de lecho catalítico fluidizado, 1. Está consti - tuído por un tubo cilíndrico de vidrio pyrex, en cuya par te inferior lleva soldada una placa de vidrio sinterizado poroso, con la doble misión de servir de soporte al cata - lizador y homogeneizar la mezcla gaseosa de reaccionantes.

La parte superior del mismo se ensancha (separador, 6) para evitar el arrastre de las pequeñas partículas producidas por abrasión del catalizador al dis minuir la velocidad de la corriente gaseosa efluente. La misma está provista de una unión esmerilada para la carga

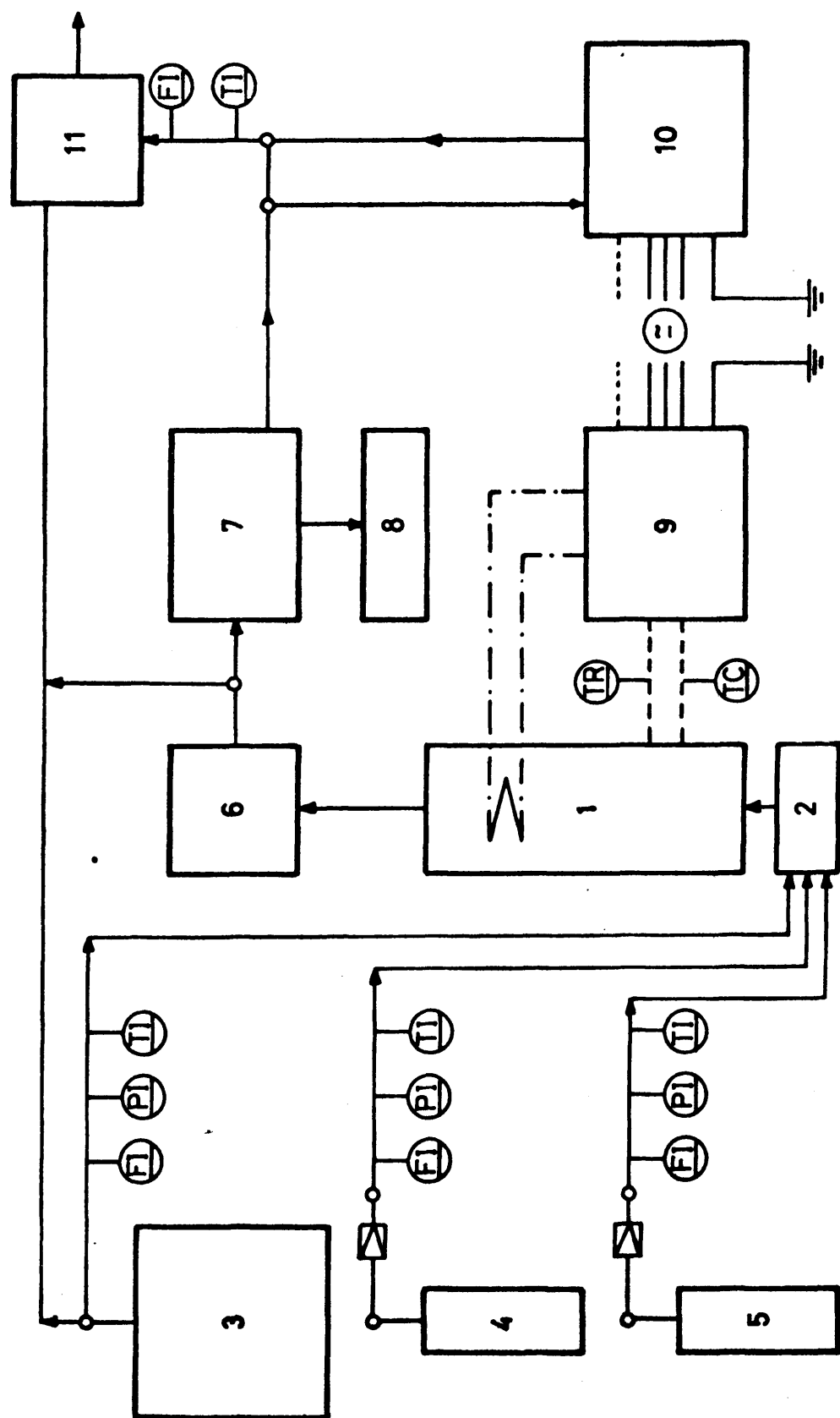


FIGURA 3.1

y descarga del reactor, que permite además la introducción de una sonda termométrica, alojada en una vaina de vidrio que se prolonga axialmente hasta la parte superior de la placa de vidrio poroso en el seno del lecho catalítico.

Los accesos al reactor, así como los del premezclador de reaccionantes, 2 representado en la parte inferior de la figura 3.1 van provistos de los mecanismos de unión necesarios para su adecuado ensamblaje con los demás elementos de la instalación.

En el apéndice 9.1 se indican otros detalles de menor importancia.

3.2.- SISTEMA DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES

3.2.1.- ALIMENTACION DE METANO

El metano procede de un envase metálico, 4 en el que se encuentra como gas a $10.000 - 14.000 \text{ KN/m}^2$ de presión. Esta se reduce a la salida del mismo mediante un monoreductor de una etapa, manteniéndose en un valor de 150 KN/m^2 . Su caudal se regula mediante una válvula de aguja y a continuación se mide con un diafragma de acero inoxidable de diseño propio, adecuadamente conectado a un manómetro diferencial. Finalmente el metano se lleva mediante una conducción hasta el premezclador de reaccionantes adaptable a la base del reactor.

3.2.2.- ALIMENTACION DE AIRE

El aire, contenido en un envase metálico, 5 a 15.000 - 20.000 KN/m², es alimentado por el procedimiento descrito en el apartado anterior y sometido a las mismas operaciones de regulación y medida de caudal antes de su llegada al premezclador.

3.2.3.- ALIMENTACION DE CLORURO DE HIDROGENO

El cloruro de hidrógeno gaseoso se obtiene por desplazamiento con ácido sulfúrico concentrado de su disolución acuosa saturada en el generador, 3 esquematizado en la figura 3.2.

Los ácidos clorhídrico y sulfúrico están almacenados en sendos matraces A y B de 2 y 3 litros de capacidad, descargando su contenido por acción de la gravedad al matraz de desplazamiento C en una proporción aproximada de 3 gotas de ácido sulfúrico por cada dos de ácido clorhídrico. La dosificación se consigue con la ayuda de las válvulas de teflón 1 y 2 a la salida de los matraces almacén. La presión ejercida por el cloruro de hidrógeno generado en el matraz C se transmite por el conducto D a la parte superior de los matraces A y B, con lo que se posibilita su descarga por acción de la gravedad.

El cloruro de hidrógeno gaseoso abandona

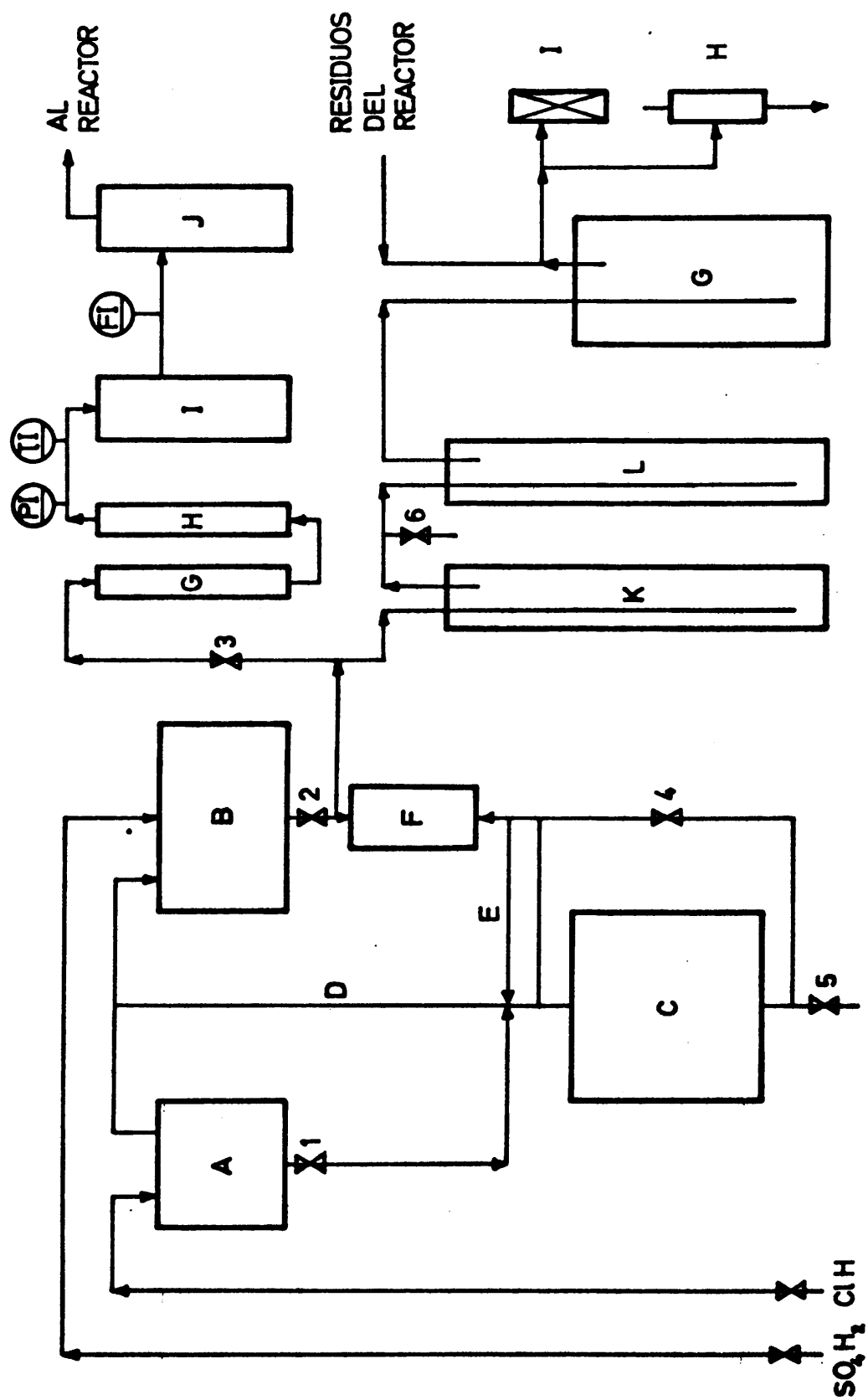


FIGURA 3.2

el matraz C por el conducto E y se seca en contracorriente con el ácido sulfúrico alimento. Para aumentar la eficacia de esta operación, se dispone de un lecho F relleno de anillos Fenske de vidrio que proporcionan una elevada superficie de contacto. El resto de la humedad se elimina haciendo atravesar la corriente principal de cloruro de hidrógeno dos lechos G y H rellenos de sílice impregnada con cloruro de cobalto como indicador de hidratación.

El caudal de la corriente gaseosa de cloruro de hidrógeno seco se regula con una válvula de aguja, 3 y, después de conocer su presión y temperatura, se mide con un rotámetro y un diafragma de vidrio instalados entre dos recipientes de gran volumen I, J que amortiguan las fluctuaciones de presión producidas por el burbujeo del exceso de cloruro de hidrógeno en los recipientes K y L.

El cloruro de hidrógeno sobrante, tras atravesar los burbujeadores K, L, de 1 m. de longitud cada uno, que contienen ácido sulfúrico concentrado, se disuelve en ácido clorhídrico diluido contenido en el recipiente G. Con esto se consigue por un lado mantener la presión en un valor constante y suficientemente elevado como para que el cloruro de hidrógeno pase al reactor y por otro, recuperar el cloruro de hidrógeno sobrante.

Tanto los gases residuales procedentes del reactor, como el cloruro de hidrógeno no retenido en el recipiente G, se eliminan por dilución con agua en una trompa de vacío H o, en su defecto y eventualmente, me-

diante un extractor eléctrico I, asegurándose así, en todo momento, unas adecuadas condiciones ambientales de trabajo.

3.3.- TRATAMIENTO DE PRODUCTOS

Se distinguirán dos tipos de tratamientos en función del tipo de experimentos realizados.

3.3.1.- PRODUCTOS DE OXIDACION DE CLORURO DE HIDROGENO

En los experimentos realizados con motivo de la selección y optimación del catalizador de oxicloración y del estudio cinético del proceso Deacon, la mezcla gaseosa efluente del reactor, constituida fundamentalmente por cloro, cloruro de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, se somete al siguiente tratamiento.

Una vez abandonado el sistema de reacción se hace atravesar tres bubbujeadores en serie que contienen unos 100 - 150 cm³ de disolución de hidróxido sódico de una concentración aproximada de 200 gr/lt. En ellos se retienen cuantitativamente el cloruro de hidrógeno y cloro.

3.3.2.- PRODUCTOS DE OXICLORACION DE METANO

La corriente gaseosa obtenida en los experimentos de cloración de metano, constituida por los cuatro clorometanos, metano no reaccionado, cloro, cloruro de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, vapor de agua y dióxido de carbono, se somete a su vez a las siguientes operaciones :

A la salida del reactor se hace atravesar un sistema de seis burbujeadores en serie, conteniendo agua los tres primeros y una disolución saturada de sulfito sódico los restantes. En el agua se queda retenido cuantitativamente el cloruro de hidrógeno así como una parte del cloro producido y en el sulfito, todo el cloro no retenido anteriormente.

Los compuestos orgánicos, debido a su volatilidad y baja solubilidad en agua, permanecen en la corriente gaseosa principal. Con motivo de que el análisis cromatográfico a que se someten, descrito ampliamente en el apéndice 9.2, implica la introducción al cromatógrafo, lo figura 3.1 de un volumen fijo de muestra por medio de una válvula de inyección de gases, la masa de muestra inyectada depende en gran manera de las condiciones de presión y temperatura de la corriente gaseosa principal. La presurización y termostalización a que se somete esta corriente gaseosa asegura, no sólo unos valores adecuados de presión y temperatura , sino también, la circulación de la

muestra gaseosa por el sistema de inyección y el evitar la condensación de los productos gaseosos de más alto punto de ebullición (agua y tetracloruro de carbono fundamentalmente).

Con este motivo y tal como se indica en la figura 3.3, sobre la conducción por la que circula se arroja una resistencia eléctrica que los mantiene a una temperatura de la que importa no tanto su constancia sino, fundamentalmente, su conocimiento. Este se consigue mediante la lectura del termómetro T instalado a la salida del sistema de inyección.

La presurización por su parte, se efectúa haciendo pasar parte de la corriente gaseosa, efluente del tren de recogida de productos, por un burbujeador con mercurio B, de altura regulable, en el que se provoca la sobrepresión necesaria para la circulación de la muestra por el sistema de inyección. Mediante el rotámetro F de la figura se aprecia ésta cualitativa y cuantitativamente. La presión se mide con un manómetro de columna de agua M y después de reunir nuevamente las dos corrientes gaseosas, se determina su caudal en un medidor de pompa de jabón P.

3.3.3.- SISTEMA DE ELIMINACION DE EFLUENTES

La toxicidad de los productos manejados, debida fundamentalmente al cloro, cloruro de hidrógeno y

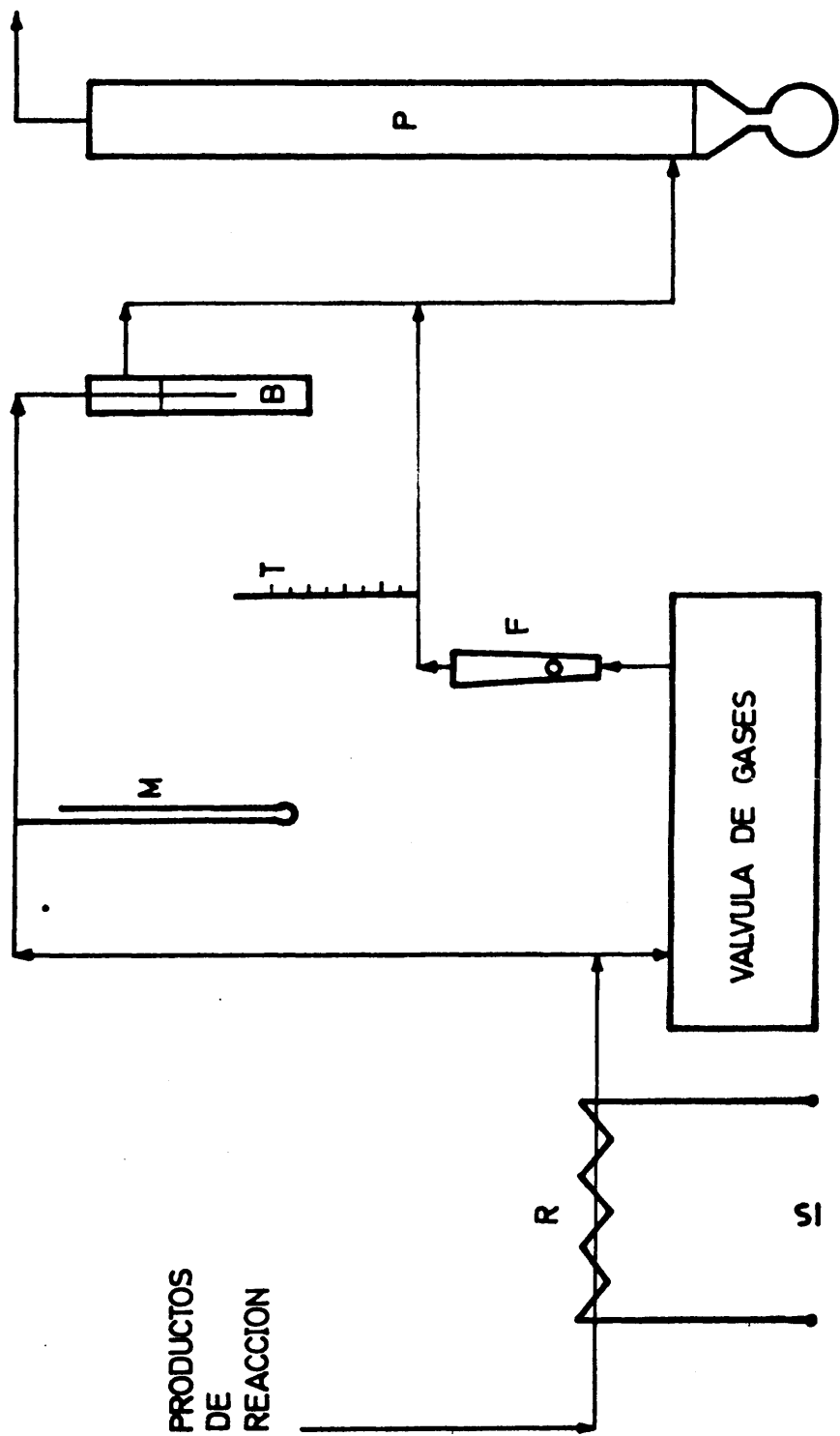


FIGURA 3.3

clorometanos, motivó la instalación de un sistema adecuado de eliminación de efluentes (11, figura 3.1).

Como ya se ha indicado, consiste fundamentalmente en el barrido con aire del exceso de cloruro de hidrógeno producido en el generador y de los productos de reacción, provocado éste por la succión de una trompa de vacío de agua, en la que además se consigue su disolución y una dilución adicional, o por un sistema de extracción eléctrico, montado con tal fin.

3.4.- INSTALACION ELECTRICA

La instalación eléctrica utilizada (9, figura 3.1) se puede considerar dividida en dos partes fundamentales :

- a.- Sistema de calefacción del reactor.
 - b.- Sistemas auxiliares de calefacción y de medida y control de la temperatura.
- a.- El sistema de calefacción del reactor consta de cuatro pares de resistencias de 40Ω cada uno, de hilo Kanthal arrollado sobre ocho barras cerámicas roscadas, situadas alrededor del mismo y paralelamente a él. Todo el conjunto se encuentra rodeado por una camisa cilíndrica de vidrio pyrex que evita en parte las pérdidas de calor por conducción - convección, a su vez protegida por dos pantallas curvadas longitudinalmente, de chapa de alumi-

nio, concéntricas con ella para disminuir las pérdidas de calor por radiación. Tanto el reactor como las resistencias, camisa y pantallas se encuentran soportadas por sen dos cabezales de calorit, en forma de corona circular, con céntricos y ensamblados unos con otros. Las resistencias pueden conectarse de diversas maneras, desde el panel de mando de la instalación con objeto de variar su resistencia total y con ella, la potencia eléctrica aplicada al reactor.

b.- El control de temperatura se efectúa únicamente sobre el reactor por medio de un controlador electromecánico de acción todo-nada que ejerce su función a través de un contactor electromagnético, más apto para soportar las chispas de ruptura en el cambio de circuito de calefacción de alta al de mínima. Como elemento sensible utiliza una resistencia termométrica de Pt-W, situada en el lecho ca talítico.

La calefacción de ciertas partes de la ins talación como el premezclador de reaccionantes, el separa dor, los accesos al cromatógrafo, etc., se efectúa por medio de resistencias arrolladas directamente sobre la zo na correspondiente y conectadas convenientemente a un autotransformador de salidas múltiples de 2.5 KW con salidas escalonadas de 5 en 5 voltios entre 0 y 220. No se ejerce regulación de temperatura sobre estas zonas ya que únicamente se requiere una temperatura suficientemente elevada con fines de precalefacción o para evitar conden-

saciones.

Sobre ciertos puntos singulares de la instalación como el reactor, el premezclador y el separador, se efectúa un registro de temperatura en un aparato Fisher and Porter, modelo N-PELEMT-8.

4.- PROCEDIMIENTO

Puesto que en la realización de la presente investigación se han realizado dos tipos distintos de experimentos, el planteamiento y desarrollo de cada uno de ellos se considerará separadamente.

4.1.- PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO

4.1.1.- OXIDACION DE CLORURO DE HIDROGENO A CLORO

En cada experimento de selección del catalizador y estudio cinético del proceso Deacon se fijaron las siguientes variables :

- Temperatura (t)
- Razón M/A (M/A1)
- Relación molar cloruro de hidrógeno/aire (Rm1)
- Presión total (P)

Decidida la cantidad de catalizador M, a colocar en el reactor, se calcula a partir de la razón M/A1 seleccionada, el caudal molar de cloruro de hidrógeno N_H , y con éste y la relación Rm1 prefijada, el caudal molar de aire a alimentar.

Conocidos los caudales molares del cloruro de hidrógeno y aire y haciendo uso del calibrado de sus diafragmas medidores, se calculan las diferencias de altura manométrica correspondientes.

4.1.2.- OXICLORACION DE METANO

Tanto en los experimentos cinéticos del estudio cinético de oxiclорación de metano como en los de investigación del proceso de oxiclорación por el método de optimación de Box-Wilson, se establecieron como parámetros básicos los siguientes :

- Temperatura (t)
- Razón M/A (M/A₂)
- Relación molar cloruro de hidrógeno/aire (Rm1)
- Relación molar cloruro de hidrógeno/metano (Rm2)
- Presión total (P)

Como en el caso anterior, conocida la cantidad de catalizador M, se calcula a partir de la razón M/A₂, el caudal molar, en este caso de metano N_{CO} . Con éste y con la relación molar cloruro de hidrógeno/metano, Rm2, el caudal molar de cloruro de hidrógeno, N_H , y, a partir de él y la relación molar Rm1, el caudal molar de aire alimento.

Así mismo, los calibrados de los diafrag -

mas correspondientes proporcionan los valores de las diferencias de altura manométrica para cada uno de los tres reaccionantes mencionados.

4.2.- DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

4.2.1.- OXIDACION DE CLORURO DE HIDROGENO A CLORO

Una vez pesada exactamente la cantidad de catalizador se introduce en el reactor por su parte superior. A continuación se aloja la sonda termométrica en el mismo, conectándola adecuadamente y se comienza a producir cloruro de hidrógeno en el generador representado en la figura 3.2. Cuando el generador alcanza su máximo valor de presión, se comienza su alimentación al reactor, regulando el caudal con la válvula de aguja correspondiente. Así mismo, se abre la válvula de la botella de aire, regulando su presión mediante el monorreductor de que va provista, y su caudal mediante la válvula de aguja del aire. Acto seguido se conectan todos los circuitos eléctricos de calefacción, así como los dispositivos de medida registro y control de la temperatura, con los valores de consigna correctamente establecidos.

Cuando el controlador de temperatura comienza a ejercer su acción de regulación, se comprueba que los caudales de los reaccionantes permanecen constantes en los valores previamente seleccionados y, a partir de este momento en que se ha conseguido el régimen estacionario de

funcionamiento, se puede comenzar el experimento.

Con este motivo se conecta el tren de recogida de productos de reacción y simultáneamente se dispara el cronómetro que indicará al final la duración del experimento. Durante el desarrollo del mismo (30 minutos aproximadamente), se comprueba la constancia de todas las variables, anotando o corrigiendo eventualmente su variación y el momento en que se produjo.

Finalizado el experimento se para el cronómetro y se retira el tren de colectores, guardando su contenido y el agua empleada para lavarlo interiormente , en un matraz aforado a 500 cm^3 .

Por último se analiza el cloro por iodometría y los cloruros por potenciometría de precipitación con plata. Los detalles de ambas técnicas analíticas pueden verse en el apéndice 9.2.2.

En cada experimento se miden y anotan los valores de las siguientes variables :

- M - masa de catalizador (gr).
- t - temperatura del lecho catalítico ($^{\circ}\text{C}$).
- Δh_{mx} - lectura del manómetro diferencial conectado al diafragma medidor del reaccionante x (mm. de líquido manométrico).
- P_{pdx} - presión a la salida del diafragma medidor del reaccionante x (mm. Hg).
- t_x - temperatura del reaccionante x a la salida de su diafragma medidor ($^{\circ}\text{C}$).

Δp - pérdida de presión a través del lecho catalítico (mm. Hg).

P_a - presión atmosférica (mm. Hg).

t_a - temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$).

Θ - duración del experimento (S).

Los cálculos efectuados con estas magnitudes se especifican en el ejemplo que se incluye en el apéndice 9.3.

4.2.2.- OXICLORACION DE METANO

Considerando como base el planteamiento del apartado anterior, el desarrollo de un experimento de oxicloración de metano incluye además las siguientes operaciones :

Una vez alcanzada la temperatura de reacción seleccionada, se comienza la alimentación de metano regulando y midiendo su caudal de manera similar a la de los otros reaccionantes. A pesar de la momentánea elevación de temperatura producida por la exotermicidad de la reacción de oxiclорación de metano, ésta se restablece rapidamente para alcanzar definitivamente el régimen estacionario de funcionamiento del sistema de reacción.

La realización y duración de cada experimento es similar a la descrita en el apartado anterior si bien el análisis de clorometanos por cromatografía en fa-

se gaseosa introduce una diferencia fundamental.

El análisis de los clorometanos y del metano no reaccionado se realiza durante cada experimento. Con este motivo y tal como se ha indicado en el apartado 3.3.2, la mezcla gaseosa que los contiene se termostatiza y presuriza, realizando sucesivas inyecciones hasta conseguir una constancia en la respuesta del cromatógrafo. Acto seguido se procede a finalizar el experimento de la manera ya indicada.

Unicamente es de destacar que el contenido de los dos trenes de recogida de productos se guarda separadamente en dos matraces, aforados a 250 cm³ cada uno, (apartado 3.3.2.) y se analiza por el procedimiento descrito en el apéndice 9.2.2.

En los experimentos de oxiclорación, además de las variables indicadas en el apartado anterior, se anotan los valores de las siguientes :

- $\Delta h_{m_{co}}$ Lectura del manómetro diferencial conectado al diafragma medidor de metano (mm. de líquido manométrico).
- $P_{pd_{CO}}$ - presión a la salida del diafragma de metano (mm. Hg).
- t_{co} - temperatura a la salida del diafragma medidor de metano (°C).
- ΔP - presión de alimentación de productos al cromatógrafo (mm. Hg).
- t_v - temperatura de los productos gaseosos

efluentes del cromatógrafo (2C).

- Q_v - caudal volumétrico de la mezcla efluente del reactor a P_a y t_a (cm^3/S).
- R_x - rango de medida del pico cromatográfico del producto x.
- At_x - atenuación de medida del pico cromatográfico del producto x.

5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

La presentación de resultados se desarrolla con los siguientes conceptos y nomenclatura, más ampliamente detallados en el apartado correspondiente a NOMENCLATURA.

- Apartados 5.1 y 5.2

M : masa de catalizador empleada (gr)

Al : caudal molar de cloruro de hidrógeno alimentado (moles gr/hr)

t : temperatura (°C)

Rendimiento : átomos gramo de cloro producidos / 100 moles gramo de cloruro de hidrógeno alimentado.

Rml : relación molar cloruro de hidrógeno / aire

n_T : caudal molar total de reaccionantes (mmol/s)

n_x : moles de cloruro de hidrógeno transformados en el producto x / mol de cloruro de hidrógeno alimentado, pudiendo ser x :

H : cloruro de hidrógeno

Cl₂ : cloro

N_H : caudal molar de cloruro de hidrógeno alimentado.

- Apartados 5.3 y 5.4

M : masa de catalizador (gr)

A2 : caudal molar de metano alimentado (moles-gr/hr)

t : temperatura (°C)

Rendimiento : moles gramo de clorometanos producidos /
100 moles gramo de metano alimentado.

Rm1 : relación molar , cloruro de hidrógeno /
aire

Rm2 : relación molar cloruro de hidrógeno / me-
tano

C : conversión, moles gramo de metano reac-
cionados / 100 moles gramo de metano ali-
mentados

S : selectividad, moles gramo de clorometa-
nos obtenidos / 100 moles gramo de meta-
no reaccionado

Q : moles gramo de metano quemados / 100 mo-
les gramo de metano alimentado

θ : duración del experimento (hr)

n_x : moles de metano transformados en el pro-
ducto x / mol de metano de metano alimen-
tado, pudiendo ser x :

C0 : metano

C1 : cloruro de metilo

C2 : cloruro de metileno

C3 : cloroformo

C₄ : tetracloruro de carbono

CC : monóxido, dióxido de carbono

5.1.- SELECCION Y OPTIMACION DEL CATALIZADOR DE OXICLORACION

Para la selección de los componentes básicos, se ensayaron ocho catalizadores, todos ellos con soporte de γ -alúmina, de una granulometría de 80-100 mallas. Con los mismos, se realizaron 20 experimentos con la relación molar estequiométrica : 0.84 moles de cloruro de hidrógeno por mol de aire, temperatura de 360, 395 y 430°C y una presión media de reacción de 730 mm de Hg. En la tabla 5.1 se resumen los resultados obtenidos.

Para la determinación de la composición óptima del catalizador con el soporte indicado y la serie de componentes seleccionada, se ensayaron 12 catalizadores con los que se realizaron 36 experimentos con relación molar cloruro de hidrógeno / aire estequiométrica (0.84) , razón M/A1 próxima a 160 gr de catalizador / mol gr de cloruro de hidrógeno/hora, a temperaturas de 360, 395 y 430°C y una presión media en el reactor de 730 mm de Hg. En la tabla 5.2 se resumen los resultados obtenidos.

TABLA 5.1

SELECCION DEL CATALIZADOR DE OXICLORACION

Relación molar Rml : 0.84

Presión media de reacción : 730 mm. Hg

Tamaño de partícula : 80-100 mallas

EXP.Nº	CATALIZADOR	M	M/A1	t	RENDIMIENTO
A1	Cu-5	51.3	96.4	400	1
A2	Co-5	53.3	93.1	400	1
A3	Ni-5	50.6	87.1	400	1
A4	CuNiK 522	58.6	103.7	300	1.78
A5	"	"	101.0	400	18.14
A6	CuK 41	55.1	95.1	360	5.6
A7	"	"	93.3	395	11.32
A8	"	"	97.8	430	16.22
A9	CuLaK 522	52.0	91.0	360	11.80
A10	"	"	90.4	395	21.82
A11	"	"	89.6	430	32.47
A12	CuCoLaK 5222	50.5	90.2	360	14.05
A13	"	"	90.8	395	24.10
A14	"	"	89.4	430	35.03
A15	"	80.0	137.2	360	20.33
A16	"	"	138.4	395	35.82
A17	"	"	136.1	430	50.85
A18	CuCeLaK 5222	80.1	133.0	360	45.38
A19	"	"	137.8	395	57.38
A20	"	"	135.2	430	64.07

TABLA 5.2

OPTIMACION DEL CATALIZADOR DE OXICLORACION

Relación molar Rml : 0.84

Presión media de reacción : 730 mm. Hg

Tamaño de partícula : 80-100 mallas

EXP. Nº	CATALIZADOR	M	M/Al	t	RENDIMIENTO
11	CuCeLaK 2222	100.6	201	360	56.84
12	"	"	214	395	62.62
13	"	"	209	430	64.28
21	CuCeLaK 5222	100.0	176	360	54.13
22	"	"	173	395	62.65
23	"	"	176	430	66.23
31	CuCeLaK 7222	98.1	161	360	60.55
32	"	"	151	395	68.96
33	"	"	153	430	66.22
41-1-1	CuCeLaK 8222	96.5	167	360	65.45
42-1-1	"	"	156	395	69.50
43-1-1	"	"	191	430	65.16
51	CuCeLaK 11222	91.8	167	360	65.31
52	"	"	164	395	69.21
53	"	"	163	430	65.76
41-0	CuCeLaK 8212	94.6	157	360	59.05
42-0	"	"	153	395	65.81
43-0	"	"	157	430	66.27
41-2	CuCeLaK 8232	96.3	157	360	65.19
42-2	"	"	157	395	69.07
43-2	"	"	158	430	65.05

TABLA 5.2 (continuación)

EXP. Nº	CATALIZADOR	M	M/Al	t	RENDIMIENTO
41-1-1	CuCeLaK 8222	96.5	167	360	65.45
42-1-1	"	"	156	395	69.50
43-1-1	"	"	191	430	65.16
41-1-0	CuCeLaK 8122	95.0	158	360	62.60
42-1-0	"	"	158	395	66.20
43-1-0	"	"	154	430	65.80
41-1-2-1	CuCeLaK 8322	95.1	147	360	65.20
42-1-2-1	"	"	145	395	71.50
43-1-2-1	"	"	147	430	70.70
41-1-3	CuCeLaK 8422	96.0	154	360	65.60
42-1-3	"	"	161	395	70.02
43-1-3	"	"	159	430	66.45
41-1-2-2	CuCeLaK 8324	95.0	156	360	59.70
42-1-2-2	"	"	156	395	66.20
43-1-2-2	"	"	159	430	67.50

5.2.- ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO DEACON

5.2.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS

Como se explica en el apartado Discusión de Resultados (6.2), los experimentos previos realizados coinciden con los de la tabla 5.2.

5.2.2.- INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA.

Se realizaron cuatro experimentos variando el caudal molar total de gases (n_T) a través del lecho catalítico, manteniendo constantes la razón M/A_1 , 70 gr / (mol gr/hr), la relación molar R_{m1} , 0.83 y la temperatura, 400°C.

Con tal fin, se varió simultaneamente el caudal molar de cloruro de hidrógeno y aire (para mantener constante la relación molar R_{m1}) y la cantidad M de catalizador (para mantener igualmente constante la razón M/A_1).

En la tabla 5.3 se indican los resultados obtenidos.

TABLA 5.3

INFLUENCIA DE LA DIFUSION EXTERNA

M/Al : 70

Rml : 0.82

Catalizador : CuCeLaK 8322

Tamaño de partícula : 100-140 mallas

Presión media en el reactor : 735 mm. Hg

EXP. Nº	t	M	Rml	n_T	n_H	n_{Cl_2}
1	400	25.0	0.829	0.2189	47.37	52.63
2	400	50.1	0.826	0.4386	47.19	52.81
3	400	75.2	0.827	0.6592	47.50	52.50
4	400	100.2	0.820	0.8825	46.90	52.10

5.2.3.- EXPERIMENTOS CINETICOS

Se realizaron 36 experimentos con el catalizador seleccionado, en las siguientes condiciones :

Temperatura (t) : 370, 385 y 400°C

Relación molar (Rml) : 0.84 y 0.42 moles de cloruro de hidrógeno / mol de aire alimentado

Razón (M/Al) : 15, 35, 70, 105, 140 y 175 gr de catalizador / (mol gr de cloruro de hidrógeno / hr).

La presión media de reacción fue de 735 mm de mercurio y el tamaño de partícula del catalizador de 100-140 mallas.

En la tabla 5.4 figuran los resultados obtenidos.

5.3.- ESTUDIO CINETICO DE LA OXICLORACION DE METANO

5.3.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS

Para determinar la influencia de las distintas variables y elegir el intervalo más adecuado pa-

TABLA 5.4

EXPERIMENTOS CINETICOS

Presión media en el reactor : 735 mm. Hg : 0.967 atm

Catalizador : CuCeLaK 8322

Tamaño de partícula ϕ 100-140 mallas

EXP. Nº	ϕ	N_H	Rml	M/Al	n_H	n_{Cl_2}
1	370	0.2131	0.826	16.30	83.17	16.83
2	370	0.2129	0.420	16.31	77.05	22.95
3	385	0.2128	0.824	16.32	78.23	21.77
4	385	0.2129	0.419	16.31	69.56	30.44
5	400	0.2130	0.825	16.31	74.66	25.34
6	400	0.2126	0.421	16.34	68.44	31.56
7	370	0.2133	0.823	32.73	74.95	25.05
8	370	0.2141	0.420	32.60	66.08	33.92
9	385	0.2131	0.825	32.76	67.82	32.18
10	385	0.2133	0.419	32.73	56.68	43.32
11	400	0.2138	0.824	32.65	63.24	36.76
12	400	0.2136	0.420	32.68	51.26	48.74

TABLA 5.4 (continuación)

EXP. Nº	t	N _H	R _{m1}	M/A1	n _H	n _{Cl₂}
13	370	0.2135	0.827	68.32	65.18	34.82
14	370	0.2137	0.419	68.26	53.46	46.54
15	385	0.2130	0.829	68.48	55.55	44.45
16	385	0.2136	0.418	68.29	42.96	57.04
17	400	0.2140	0.826	68.16	49.21	50.79
18	400	0.2141	0.419	68.13	31.98	68.02
19	370	0.2139	0.826	103.92	57.30	42.70
20	370	0.2150	0.420	103.39	43.87	56.13
21	385	0.2139	0.829	103.92	46.75	53.25
22	385	0.2142	0.418	103.78	33.27	66.73
23	400	0.2139	0.829	103.92	40.41	59.59
24	400	0.2139	0.419	103.92	25.18	74.82

TABLA 5.4 (Continuación)

EXP.No	t	N _H	R _{m1}	M/A1	n _H	n _{Cl₂}
25	370	0.2142	0.825	145.87	50.87	49.13
26	370	0.2148	0.420	145.46	33.82	66.18
27	385	0.2146	0.830	145.60	38.31	61.69
28	385	0.2149	0.419	145.39	25.10	74.90
29	400	0.2149	0.827	145.39	34.13	65.87
30	400	0.2147	0.419	145.53	23.39	76.61
31	370	0.2156	0.832	173.91	44.35	55.65
32	370	0.2160	0.421	173.59	27.96	72.04
33	385	0.2150	0.830	174.40	35.39	64.61
34	385	0.2146	0.419	174.72	21.64	78.36
35	400	0.2151	0.826	174.31	32.09	67.91
36	400	0.2157	0.420	173.83	23.12	76.88

ra el estudio cinético, se han realizado 28 experimentos entre los siguientes márgenes de variación :

Temperatura (t) : 350-400°C

Razón (M/A2) : 140-1600 gr/(mol gr/hr)

Relación molar (Rm1) : 0.4-0.9

Relación molar (Rm2) : 1-17

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 5.5.

5.3.2.- VARIACION DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR

Con este objeto se ha realizado un experimento de 40 horas de duración total, en cinco periodos de ocho horas aproximadamente. Cada cuatro horas, se procedió a la toma de muestras y análisis de los productos de reacción.

Todo el ensayo se realizó con los siguientes valores aproximados de las variables :

Temperatura (t) : 385°C

Razón (M/A2) : 317 gr /(mol gr/hr)

Relación molar (Rm1) : 0.82

Relación molar (Rm2) : 10

En la tabla 5.6 se presentan los resultados correspondientes a este experimento.

TABLA 5.5

EXPERIMENTOS PREVIOS

Presión media en el reactor : 760 mm. Hg : 1.0 atm.

Catalizador : CuCeLaK 8322

Tamaño de partícula : 100-140 mallas

EXP.Nº	M	t	M/A2	Rm1	Rm2	C	S	Rendimiento	Q
1	25.0	350	407	0.87	16.6	39.9	35.7	14.2	25.6
2	25.0	370	408	0.87	16.8	85.8	76.6	65.6	20.1
3	25.0	390	408	0.87	16.7	96.9	81.4	78.8	18.2
4	25.0	410	407	0.86	16.7	100.0	98.4	98.4	1.6
5	50.0	350	809	0.86	16.5	45.9	39.9	18.3	27.6
6	50.0	370	812	0.87	16.5	93.0	65.5	60.9	32.1
7	50.0	390	807	0.86	16.6	100.0	74.1	74.1	26.0
8	50.0	410	806	0.87	16.5	100.0	80.3	80.3	19.8
9	100.0	350	1602	0.86	16.4	67.7	59.4	40.2	27.5
10	100.0	370	1605	0.86	16.4	98.2	73.8	72.4	25.8
11	100.0	390	1606	0.86	16.5	100.0	73.5	73.5	26.5
12	100.0	410	1606	0.86	16.4	100.0	69.1	69.0	31.0

TABLA 5.5 (continuación)

EXP.Nº	M	t	M/A2	Rm1	Rm2	C	S	Rendimiento	Q
13	100.0	390	279	0.68	1.61	68.5	23.6	16.1	52.3
14	100.0	390	280	0.41	1.62	77.2	31.8	24.6	52.7
15	100.0	390	280	0.69	1.09	61.5	22.8	14.0	47.5
16	100.0	390	280	0.41	1.09	68.1	27.7	18.9	49.2
17	50.3	390	141	0.69	1.63	59.3	42.9	25.5	33.9
18	50.3	390	140	0.41	1.61	65.1	45.7	29.7	35.3
19	50.3	390	140	0.69	1.08	57.5	36.7	21.1	36.4
20	50.3	390	140	0.41	1.08	62.5	41.0	25.6	36.9
21	100.0	370	279	0.70	1.63	68.3	32.5	22.2	46.1
22	100.0	370	277	0.41	1.63	72.3	38.7	28.0	44.3
23	100.0	370	278	0.69	1.09	63.4	29.3	18.6	44.8
24	100.0	370	278	0.40	1.08	69.9	34.8	24.3	45.6
25	50.3	370	141	0.69	1.65	54.9	36.0	19.8	35.1
26	50.3	370	140	0.42	1.65	56.7	38.2	21.7	35.0
27	50.3	370	140	0.71	1.13	51.5	36.3	18.7	32.8
28	50.3	370	140	0.42	1.11	56.6	35.8	20.3	36.3

TABLA 5.6

VARIACION DE LA ACTIVIDAD CON EL TIEMPO

Temperatura : 385°C

Catalizador : CuCeLaK 8322

Masa de catalizador M : 50,3 gr.

Tamaño de partícula 100-140 mallas

Presión media de reacción 760 mm. Hg

EXP. Nº	θ	M/A2	Rm2	Rm1	C	S	Rendimiento	Q
1	0.25	318	9.95	0.84	69.3	90.3	62.3	6.7
2	4	316	9.83	0.83	68.7	91.3	62.7	5.9
3	8	315	9.90	0.83	68.2	90.0	61.4	6.1
4	12	319	9.27	0.84	70.0	89.8	62.9	7.1
5	16	315	9.71	0.84	69.2	90.1	62.3	6.8
6	20	317	10.03	0.83	68.7	88.6	60.9	7.8
7	23.5	320	9.98	0.84	68.3	87.2	59.6	8.7
8	28	318	9.54	0.84	68.5	90.6	62.1	6.4
9	32	317	10.0	0.82	69.0	90.5	62.4	6.5
10	36	320	9.63	0.84	67.4	87.9	59.2	8.1
11	40	318	9.81	0.83	68.9	89.4	61.6	7.3

5.3.3.- INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Se realizaron cuatro experimentos variando el caudal total de gas a través del lecho y la cantidad de catalizador para mantener invariables la razón M/A2 en 480 gr / (mol gr/hr), la relación molar Rm1 en un valor de 0.82 y la relación molar Rm2 en 10 mol gr de cloruro de hidrógeno/mol gr de metano alimentado.

La tabla 5.7 resume los resultados obtenidos.

5.3.4.- EXPERIMENTOS CINETICOS

Se realizaron 60 experimentos útiles con el catalizador de oxiclорación seleccionado, en las siguientes condiciones :

Temperatura (t) : 370, 385 y 400°C

Razón (M/A2) : 150, 300, 475, 650, 950 gr de ca
talizador/(moles gr de metano/hr)

Relación molar (Rm1) : 0.42 y 0.84 moles gr de
cloruro de hidrógeno/mol gr de metano alimen
do.

TABLA 5.7

INFLUENCIA DE LA DIFUSION EXTERNA

Temperatura : 400°C Catalizador : CuCeLaK 8322
M/A : 478 gr/(mol gr/hr) Tamaño de partícula : 100-140 mallas
Rm1 : 0.82 Presión media en el reactor : 760 mm. Hg
Rm2 : 10.0

EXP.Nº	M	Rm1	Rm2	N _T	n _{C1}	n _{C2}	n _{C3}	n _{C4}	n _{C0}	n _{CC}
1	25.1	0.816	10.01	0.340	3.28	9.82	32.30	34.51	13.00	7.09
2	37.5	0.820	9.86	0.499	3.22	10.01	30.26	36.23	12.62	7.66
3	50.1	0.821	9.94	0.671	3.23	10.10	31.24	35.87	12.80	6.76
4	62.5	0.820	9.97	0.834	3.38	10.02	33.03	35.41	12.36	5.80

Relación molar (R_{m2}) : 6, 10 moles gr de cloruro de hidrógeno/mol gr de metano alimentado.

Todos los experimentos se realizaron con un caudal molar medio de metano de 0.0215 mmol/s.

En la tabla 5.8 se expresan los resultados obtenidos.

5.4.- METODO DE OPTIMACION DE BOX-WILSON

5.4.1.- DISEÑO EMPIRICO-EXPERIMENTAL

Se han elaborado dos diseños empírico-experimentales, uno sobre la región en que se ha llevado a cabo el estudio cinético del proceso de oxiclорación de metano y el otro sobre una subregión de éste, aceptada previamente como óptima.

- Diseño nº 1 :

El diseño inicial elaborado ha sido un diseño 2^4 factorial centrado, en el espacio de cuatro dimensiones (t , $M/A2$, R_{m2} , R_{m1}), de las siguientes características :

- Coordenadas del punto base :

(Y_1) t - 385°C

(Y_2) $M/A2$ - 600 gr de catalizador/(molgr de metano/hr)

(Y_3) R_{m2} - 8.0 mol gr de cloruro de hidrógeno/

TABLA 5.8

EXPERIMENTOS CINETICOS

Presión media en el reactor : 760 mm. Hg

Catalizador : CuCeLaK 8322

Tamaño de partícula : 100-140 mallas

Caudal molar medio de metano : 0.0215 mmol/s

EXP.No	t	Rm1	Rm2	M/A2	n _{C1}	n _{C2}	n _{C3}	n _{C4}	n _{CO}	n _{CC}
1	370	0.819	9.71	151.9	6.08	11.31	11.40	2.61	67.30	1.30
2	370	0.822	9.66	309.6	7.94	16.67	18.77	5.36	48.82	2.44
3	370	0.818	9.78	477.3	6.81	18.25	23.81	8.98	39.16	2.99
4	370	0.813	9.93	650.9	5.76	18.42	27.73	13.43	21.87	3.66
5	370	0.820	10.02	945.1	4.60	16.64	33.78	20.97	19.09	4.97
6	370	0.422	9.95	151.2	7.03	14.10	12.31	2.71	61.19	2.66
7	370	0.420	9.79	312.5	8.85	20.53	21.27	5.47	39.09	4.80
8	370	0.419	9.86	476.0	8.02	21.79	27.22	9.15	28.51	5.31
9	370	0.421	10.04	660.0	6.81	21.45	31.94	13.31	25.50	3.99
10	370	0.418	10.00	950.8	5.16	18.98	36.07	18.23	14.80	6.76

TABLA 5.8 (continuación)

EXP. Nº	t	Rm1	Rm2	M/A2	n _{C1}	n _{C2}	n _{C3}	n _{C4}	n _{CO}	n _{CC}
11	370	0.835	5.96	152.3	6.31	11.03	8.36	2.19	68.15	3.96
12	370	0.843	5.86	313.4	9.28	15.69	14.12	4.31	49.96	6.63
13	370	0.830	6.05	478.9	9.44	17.26	18.53	6.65	41.11	7.01
14	370	0.831	6.01	639.6	8.28	16.28	21.71	9.18	40.32	4.23
15	370	0.856	6.10	954.4	6.53	17.47	26.45	12.55	29.17	7.84
16	370	0.426	5.97	152.9	7.21	12.98	10.02	2.77	67.02	0.00
17	370	0.425	5.94	315.7	9.22	19.47	17.48	4.37	48.69	0.78
18	370	0.423	5.89	474.5	8.69	20.17	22.31	8.20	36.84	3.79
19	370	0.418	5.95	632.8	7.56	20.94	25.82	10.46	28.34	6.87
20	370	0.429	6.07	948.5	5.71	19.20	28.57	17.09	16.89	12.55
21	385	0.828	9.97	151.5	4.03	12.67	16.28	6.35	56.69	3.98
22	385	0.831	9.93	317.3	5.47	16.39	26.30	13.41	31.21	7.23
23	385	0.826	9.90	473.7	4.98	14.36	31.87	21.11	21.82	5.86
24	385	0.812	9.89	633.5	3.16	12.83	33.89	28.98	16.39	4.75
25	385	0.825	10.04	954.3	2.76	7.07	30.75	45.65	6.66	7.11

TABLA 5.8 (continuación)

EXP.Nº	t	Rm1	Rm2	M/A2	n _{C1}	n _{C2}	n _{C3}	n _{C4}	n _{C0}	n _{CC}
26	385	0.416	9.95	149.7	4.05	15.76	20.89	7.15	48.06	4.09
27	385	0.428	9.90	312.7	5.05	17.55	32.15	15.83	21.76	7.67
28	385	0.418	10.01	479.1	3.21	13.52	35.95	27.19	12.30	7.83
29	385	0.411	9.99	637.4	1.94	9.69	35.74	38.27	7.26	7.09
30	385	0.408	9.93	952.4	0.53	4.32	27.28	55.91	1.70	10.26
31	385	0.820	5.95	152.1	5.61	10.47	11.65	4.82	64.30	3.15
32	385	0.853	5.97	317.0	7.71	15.48	19.90	9.16	41.76	5.99
33	385	0.832	6.02	480.0	6.98	15.53	23.20	13.21	33.05	8.03
34	385	0.814	6.00	634.3	6.02	14.29	24.33	16.01	28.99	10.36
35	385	0.846	5.94	947.8	5.21	13.38	27.40	18.76	22.31	12.94
36	385	0.419	5.93	151.2	4.07	14.96	16.73	5.13	54.99	4.12
37	385	0.422	6.05	316.1	6.67	19.41	25.80	11.05	28.92	8.15
38	385	0.422	6.04	477.6	5.03	18.24	29.92	17.70	19.46	9.65
39	385	0.426	6.13	635.9	3.72	15.91	32.63	25.14	14.70	7.90
40	385	0.420	6.10	949.6	1.52	8.62	30.81	39.92	5.30	13.83

TABLA 5.8 (continuación)

EXP.Nº	t	Rm1	Rm2	M/A2	n _{C1}	n _{C2}	n _{C3}	n _{C4}	n _{CO}	n _{CC}
41	400	0.817	9.91	152.1	3.22	11.65	21.62	11.48	49.42	2.61
42	400	0.823	9.98	320.45	3.90	12.82	30.62	24.81	22.80	5.05
43	400	0.820	9.86	478.2	3.23	10.10	31.24	35.87	12.80	6.76
44	400	0.805	9.88	631.1	1.48	7.02	28.83	46.11	8.44	8.11
45	400	0.820	9.90	953.2	0.22	1.71	15.63	71.71	1.48	9.26
46	400	0.419	10.02	153.0	1.51	9.72	29.98	14.51	41.16	3.12
47	400	0.419	9.88	315.8	2.55	11.70	35.58	30.96	12.56	6.65
48	400	0.420	9.93	473.0	1.98	6.81	30.69	48.22	5.16	7.14
49	400	0.411	9.98	635.8	0.28	2.36	21.48	67.08	1.29	7.51
50	400	0.421	10.01	955.4	0.00	0.10	8.72	79.15	0.08	11.96
51	400	0.845	5.89	151.0	4.81	12.23	16.10	9.12	51.87	5.87
52	400	0.841	5.98	318.5	6.57	14.58	21.52	14.31	34.22	8.80
53	400	0.837	6.00	476.3	6.03	14.11	24.72	18.26	26.74	10.14
54	400	0.846	6.04	639.8	5.15	12.79	27.15	21.11	23.51	10.29
55	400	0.844	6.03	957.2	4.69	11.86	28.25	21.76	19.64	13.82

TABLA 5.8 (continuación)

EXP.Nº	t	Rm1	Rm2	M/A2	n _{C1}	n _{C2}	n _{C3}	n _{C4}	n _{CO}	n _{CC}
56	400	0.420	6.00	151.4	3.65	13.47	22.50	9.26	47.43	3.74
57	400	0.419	5.99	317.8	4.63	15.40	30.19	21.16	21.26	7.36
58	400	0.423	5.98	475.4	3.11	12.72	31.41	29.02	12.72	11.02
59	400	0.418	6.05	639.3	1.92	9.18	29.63	38.70	7.95	12.62
60	400	0.410	5.94	949.3	0.40	3.00	20.85	56.96	1.75	17.04

mol gr de metano alimentado.

(Y₄) Rm1 - 0.63 mol gr de cloruro de hidrógeno/
mol gr de aire alimentado.

Las unidades de escala seleccionadas han si
do :

$$S_t = 15^{\circ}\text{C}$$

$$S_{M/A2} = 300 \text{ gr}/(\text{mol gr/hr})$$

$$S_{Rm2} = 2$$

$$S_{Rm1} = 0.21$$

Según esto la matriz de diseño queda establecida como se indica en la tabla 5.9.

Las condiciones óptimas operativas, así como el valor observado de la respuesta del sistema (rendimiento), se indican en la tabla 5.10.

- Diseño nº 2 :

Este diseño se ha elaborado sobre una sub-región del diseño inicial. Constituye así mismo un diseño 2^4 factorial centrado, en el espacio de cuatro dimensiones (t, M/A2, Rm2, Rm1), de las siguientes características :

- Coordenadas del punto base :

$$(Y_1) \quad t \quad - \quad 392.5^{\circ}\text{C}$$

$$(Y_2) \quad M/A2 \quad - \quad 900 \text{ gr de catalizador}/(\text{mol gr de metano/hr}).$$

$$(Y_3) \quad Rm2 \quad - \quad 9 \text{ mol gr de cloruro de hidrógeno/mol gr de metano alimentado.}$$

TABLA 5.9

MATRIZ DEL DISEÑO Nº 1

EXP. Nº	PUNTO	COORDENADAS			
	EXPERIMENTAL	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
45	1	1	1	1	1
50	2	1	1	1	-1
55	3	1	1	-1	1
60	4	1	1	-1	-1
42	5	1	-1	1	1
47	6	1	-1	1	-1
52	7	1	-1	-1	1
57	8	1	-1	-1	-1
5	9	-1	1	1	1
10	10	-1	1	1	-1
15	11	-1	1	-1	1
20	12	-1	1	-1	-1
2	13	-1	-1	1	1
7	14	-1	-1	1	-1
12	15	-1	-1	-1	1
17	16	-1	-1	-1	-1
61	origen	0	0	0	0
62	origen	0	0	0	0
63	origen	0	0	0	0
64	origen	0	0	0	0

TABLA 5.10

CONDICIONES OPERATIVAS Y RESULTADOS DEL DISEÑO Nº 1

PUNTO	t	M/A2	Rm2	Rm1	Rendimiento
EXPERIMENTAL					
1	400	900	10	0.84	89.2
2	400	900	10	0.42	87.9
3	400	900	6	0.84	66.6
4	400	900	6	0.42	81.3
5	400	300	10	0.84	72.2
6	400	300	10	0.42	80.8
7	400	300	6	0.84	57.0
8	400	300	6	0.42	71.3
9	370	900	10	0.84	75.9
10	370	900	10	0.42	78.4
11	370	900	6	0.84	63.0
12.	370	900	6	0.42	70.6
13	370	300	10	0.84	48.8
14	370	300	10	0.42	56.1
15	370	300	6	0.84	43.4
16	370	300	6	0.42	50.5
origen	385	600	8	0.63	77.6
origen	385	600	8	0.63	77.5
origen	385	600	8	0.63	78.0
origen	385	600	8	0.63	77.9

(Y₄) Rm1 - 0.735 mol gr de cloruro de hidrógeno/mol gr de aire alimentado.

- Unidades de escala seleccionadas :

$$S_t = 7.5^{\circ}\text{C}$$

$$S_{M/A2} = 100 \text{ gr}/(\text{mol gr/hr})$$

$$Rm2 = 1$$

$$Rm1 = 0.105$$

La matriz del diseño nº 2 se indica en la tabla 5.11 y las condiciones operativas junto con los valores observados de la respuesta del sistema en la tabla 5.12.

TABLA 5.11

MATRIZ DEL DISEÑO Nº 2

EXP. Nº	PUNTO	COORDENADAS			
	EXPERIMENTAL	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
BW-1	1	1	1	1	1
BW-2	2	1	1	1	-1
BW-3	3	1	1	-1	1
BW-4	4	1	1	-1	-1
BW-5	5	1	-1	1	1
BW-6	6	1	-1	1	-1
BW-7	7	1	-1	-1	1
BW-8	8	1	-1	-1	-1
BW-9	9	-1	1	1	1
BW-10	10	-1	1	1	-1
BW-11	11	-1	1	-1	1
BW-12	12	-1	1	-1	-1
BW-13	13	-1	-1	1	1
BW-14	14	-1	-1	1	-1
BW-15	15	-1	-1	-1	1
BW-16	16	-1	-1	-1	-1
BW-R1	origen	0	0	0	0
BW-R2	origen	0	0	0	0
BW-R3	origen	0	0	0	0
BW-R4	origen	0	0	0	0

TABLA 5.12

CONDICIONES OPERATIVAS Y RESULTADOS DEL DISEÑO Nº 2

PUNTO	t	M/A2	Rm2	Rm1	Rendimiento
EXPERIMENTAL					
1	400	1000	10	0.84	78.0
2	400	1000	10	0.63	78.1
3	400	1000	8	0.84	68.5
4	400	1000	8	0.63	75.8
5	400	800	10	0.84	74.9
6	400	800	10	0.63	74.3
7	400	800	8	0.84	67.8
8	400	800	8	0.63	72.8
9	385	1000	10	0.84	77.3
10	385	1000	10	0.63	79.7
11	385	1000	8	0.84	71.7
12	385	1000	8	0.63	75.3
13	385	800	10	0.84	73.2
14	385	800	10	0.63	76.0
15	385	800	8	0.84	67.3
16	385	800	8	0.63	66.6
origen	392.5	900	9	0.735	77.8
origen	392.5	900	9	0.735	76.6
origen	392.5	900	9	0.735	77.1
origen	392.5	900	9	0.735	75.8

6.- DISCUSION DE RESULTADOS

6.1.- SELECCION Y OPTIMACION DE UN CATALIZADOR DE OXICLORACION

A la vista del estudio bibliográfico realizado con miras a la selección y optimación de un catalizador para el proceso de oxiclорación de metano, se trató de encontrar el catalizador más adecuado para la oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro, por ser éste, paso decisivo en el proceso de oxiclорación indicado.

De entre los numerosos componentes activos propuestos por diversos autores (13) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34), se eligieron los cloruros de cobre, cobalto, níquel, lantano, cerio y potasio, por ser los que apuntaban unos resultados más esperanzadores.

Por otro lado, y aunque la naturaleza del soporte influye notablemente sobre la conversión de cloruro de hidrógeno a cloro, en el sentido de favorecerla cuanto mayor es la superficie específica del mismo, pareció sensato utilizar soportes de baja superficie específica (25), ya que si bien el criterio de selección se basaba en el desarrollo de la reacción de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro, el destino final del catalizador

había de ser la oxícloración de metano, durante la que las reacciones secundarias de combustión de hidrocarburo se veían favorecidas por soportes de elevada superficie específica, efecto que debía contrarrestarse.

En las figuras 6.1, 6.2 y 6.3, se han representado los resultados obtenidos en los experimentos de selección de los componentes básicos del catalizador cuyas condiciones se detallan en la tabla 5.1. Se ha omitido la representación de los resultados obtenidos con los catalizadores Cu-5, Co-5, Ni-5 y CuNiK 522, ya que la degeneración sufrida por éstos, impidió la reproducibilidad de resultados y con ella su posible utilización práctica.

Los catalizadores se representarán por los símbolos de los cationes de los respectivos cloruros, seguidos de cifras indicativas del tanto por ciento de cada uno de ellos; así por ejemplo, el catalizador CuCoLaK 5222 estará constituido por un 5% de cloruro cúprico, 2% de cloruro de cobalto, 2% de cloruro de lantano, 2% de cloruro potásico y el resto hasta 100 de soporte (γ -alúmina).

En la figura 6.1 se han representado los resultados obtenidos con los catalizadores CuK 41, CuLaK 522 y CuCoLaK 5222 (curvas A, B y C respectivamente), con una razón M/Al próxima a 100 gramos de catalizador/mol gr de cloruro de hidrógeno alimentado/hora, y una relación molar R_{ml} de 0.84 mol gr de cloruro de hidrógeno/mol gr de aire. Puede observarse que la conversión crece continuamente entre 360 y 430°C para los tres catalizadores, si bien los

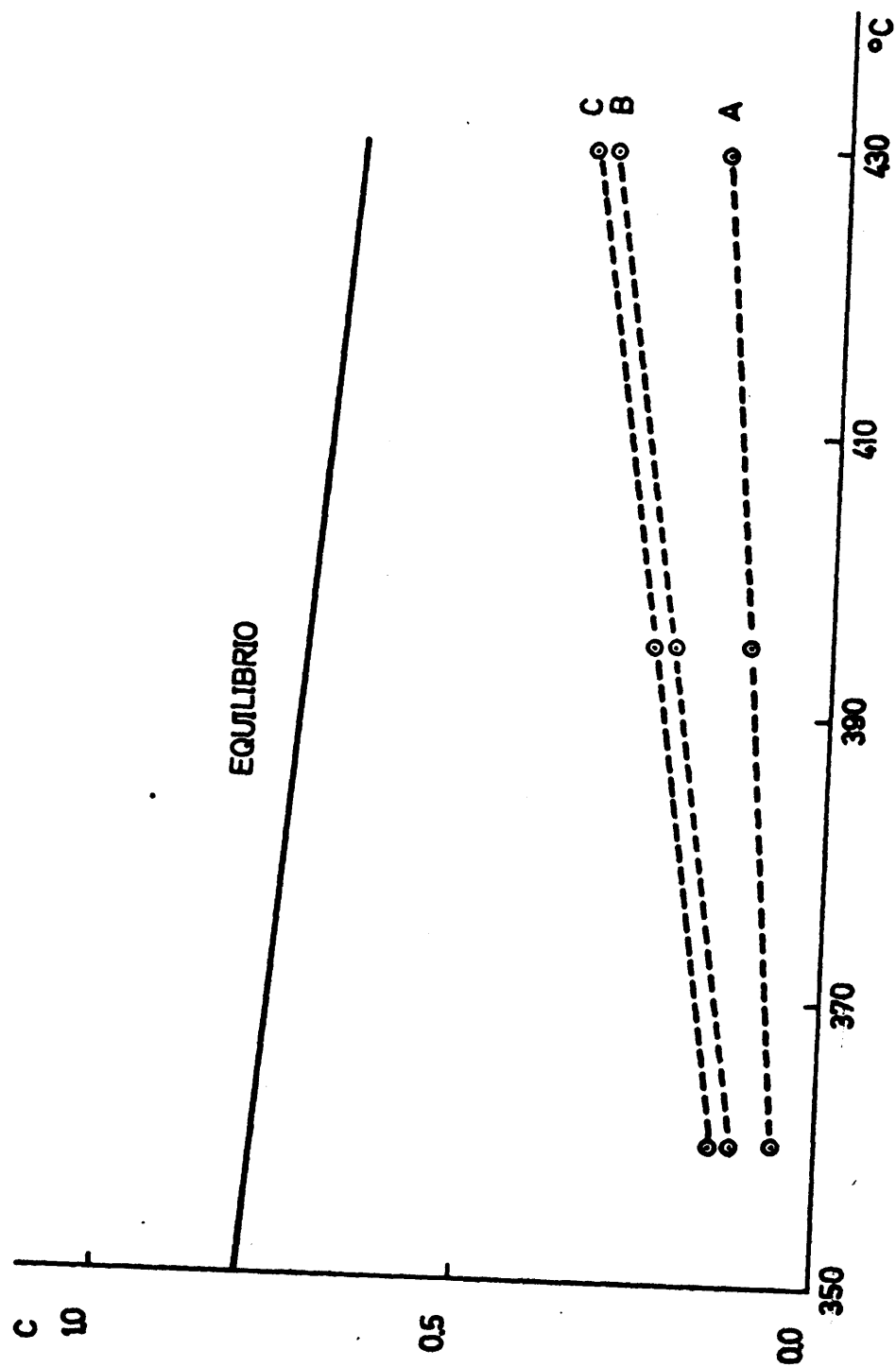


FIGURA 6.1

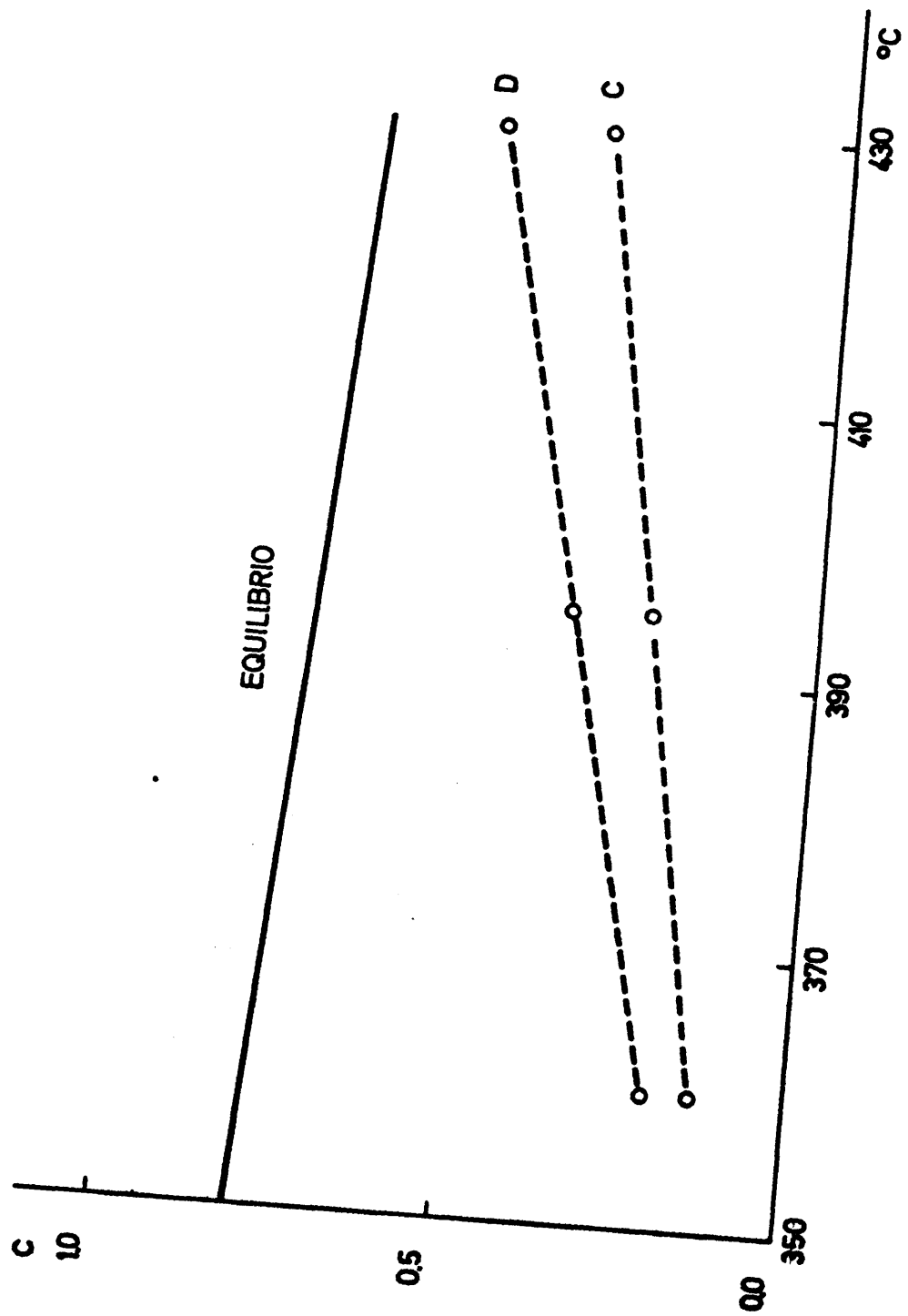


FIGURA 6.2

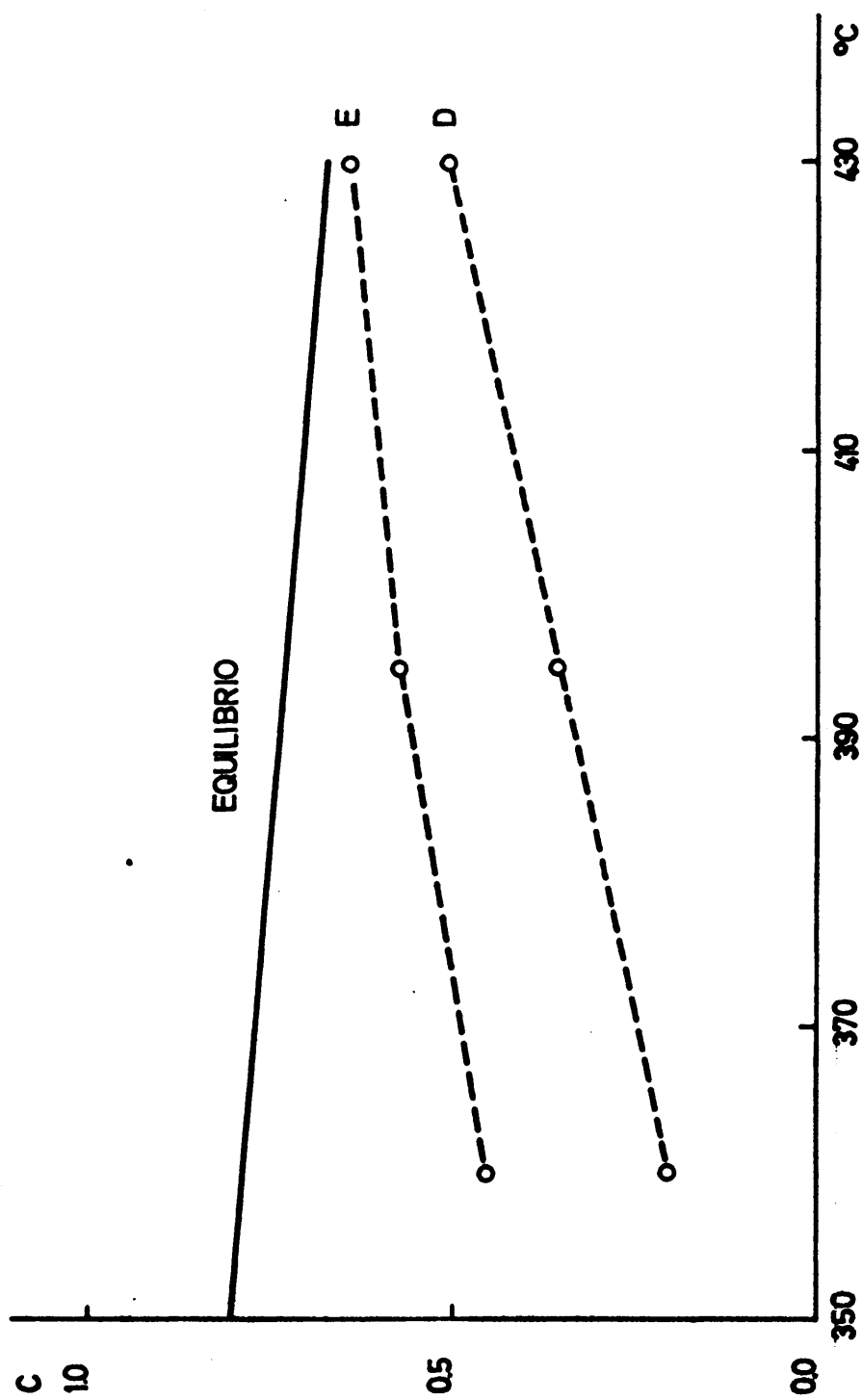


FIGURA 6.3

mejores resultados se obtienen con el catalizador CuCoLaK 5222. No obstante, la estabilidad de los tres catalizadores fue satisfactoria durante la realización de los experimentos correspondientes.

Con el fin de hacer menos significativa la influencia de la relación M/Al sobre la conversión alcanzada en los experimentos de selección, se decidió repetir los experimentos con el último catalizador (CuCoLaK 5222) para una razón M/Al próxima al doble de la utilizada anteriormente. Los resultados obtenidos, se muestran en la figura 6.2. En ella puede observarse que al aumentar la razón M/Al (curva D), la conversión crece ostensiblemente. Por este motivo, se decidió en lo sucesivo realizar las pruebas de selección con el nuevo valor de (M/Al) (≈ 140) utilizado.

De los distintos catalizadores ensayados a partir de este momento, tan solo el CuCeLaK 5222 (curva E) superó las conversiones alcanzadas con el CuCoLaK 5222 (curva D) para las tres temperaturas y en la cuantía que se muestra gráficamente en la figura 6.3. Puesto que a 430°C la conversión alcanzada con este último coincide prácticamente con el valor de la conversión de equilibrio termodinámico, no pareció aconsejable proseguir la selección, pues la mejora adicional alcanzable, podía ya conseguirse modificando convenientemente la proporción de los componentes activos seleccionados.

Decidida de esta manera la composición del

catalizador de oxiclорación, a base de los cloruros de cobre, cerio, lantano y potasio soportados sobre γ -alúmina, la determinación de la composición más adecuada se efectuó por aplicación del método de optimación de variación aleatoria de un factor, manteniendo constantes todos los demás.

Con motivo de la determinación del porcentaje óptimo de cloruro de cobre (cúprico) se prepararon cinco catalizadores CuCeLaK 2222, CuCeLaK 5222, CuCeLaK 7222, CuCeLaK 8222 y CuCeLaK 11222 con los que se realizaron cinco series de experimentos (curvas A, B, C, D y E respectivamente) a temperaturas de 360, 395 y 450°C cada una y con una razón M/Al próxima a 150. Los resultados obtenidos (tabla 5.2) se representan en la figura 6.4. Aunque los resultados obtenidos con los catalizadores CuCeLaK 8222 (curva D) y CuCeLaK 11222 (curva E) fueron muy similares y superiores a los alcanzados con los demás, se decidió como composición óptima de cloruro cúprico el 8% ya que la impregnación del soporte resultó tanto más dificultosa cuanto mayor fue la cantidad de componentes activos a depositar.

Análogamente se procedió para la determinación de la composición óptima de los cloruros de cerio, lantano y potasio, representándose los resultados obtenidos (tabla 5.2) en las figuras 6.5, 6.6 y 6.7 respectivamente. En las mencionadas figuras, las líneas (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J y K) corresponden a los experimentos realizados con los catalizadores CuCeLaK 2222, 5222, 7222 , 8222, 11222, 8212, 8232, 8122, 8322, 8422 y 8324 respectiv

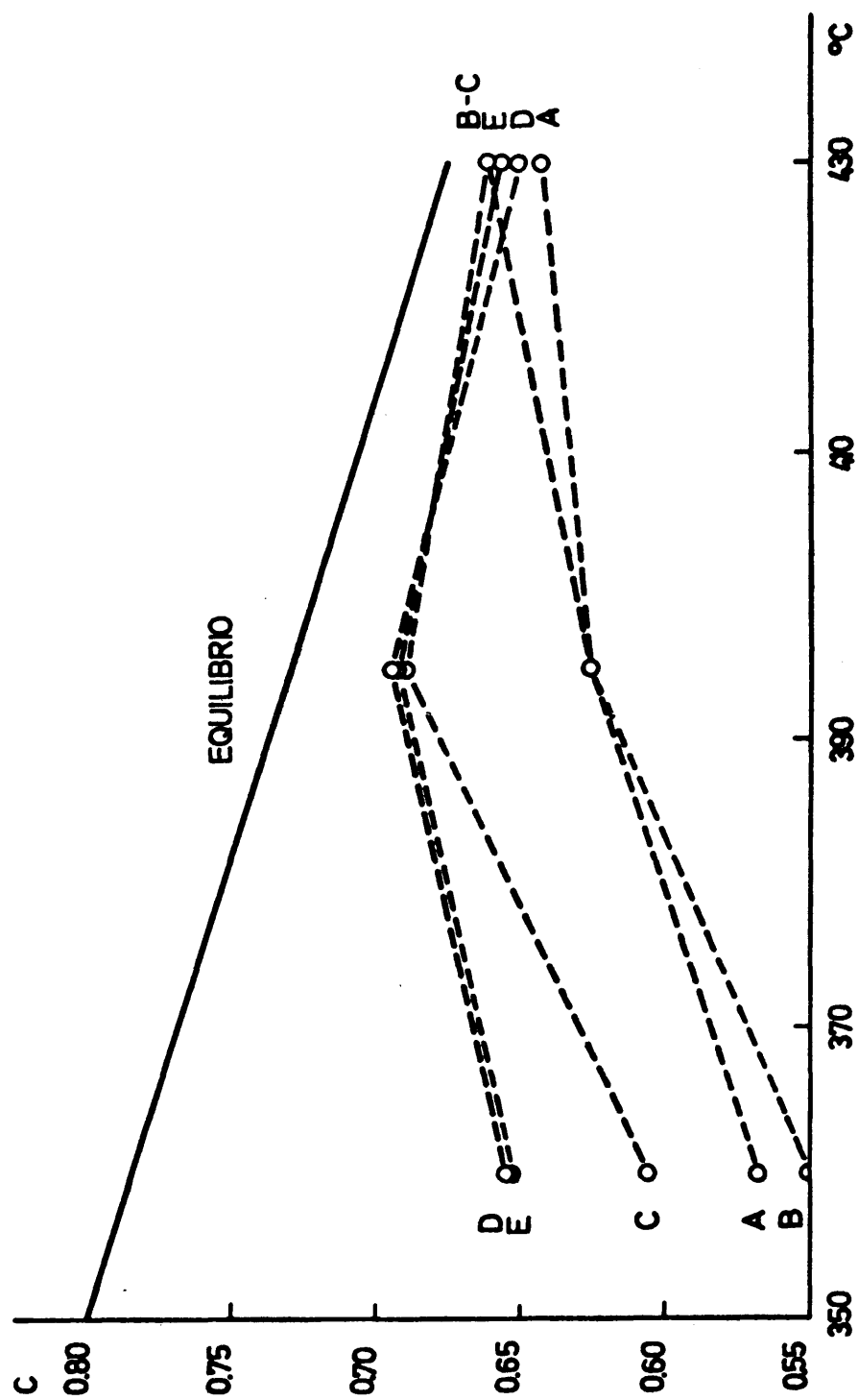


FIGURA 6.4

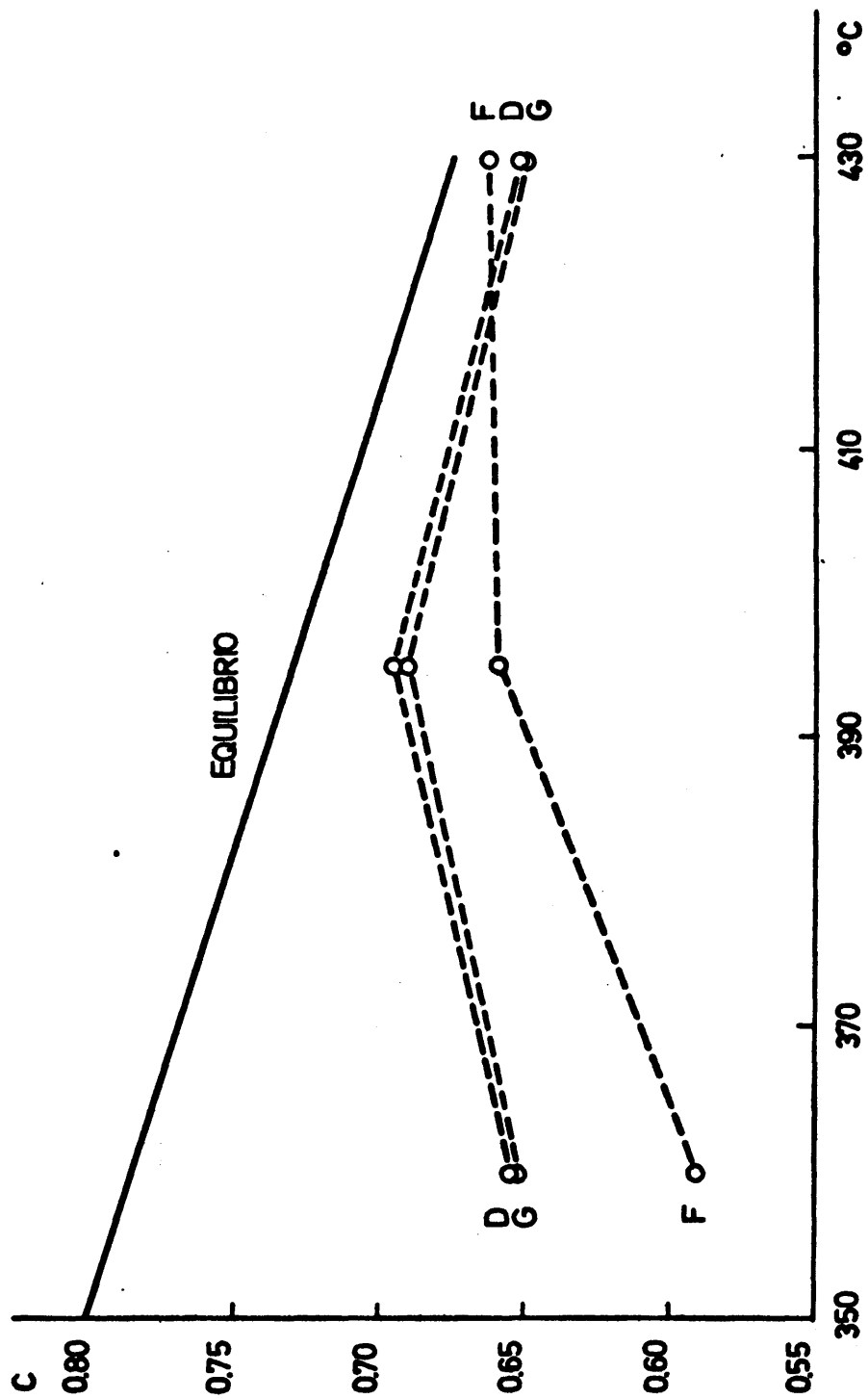


FIGURA 6.5

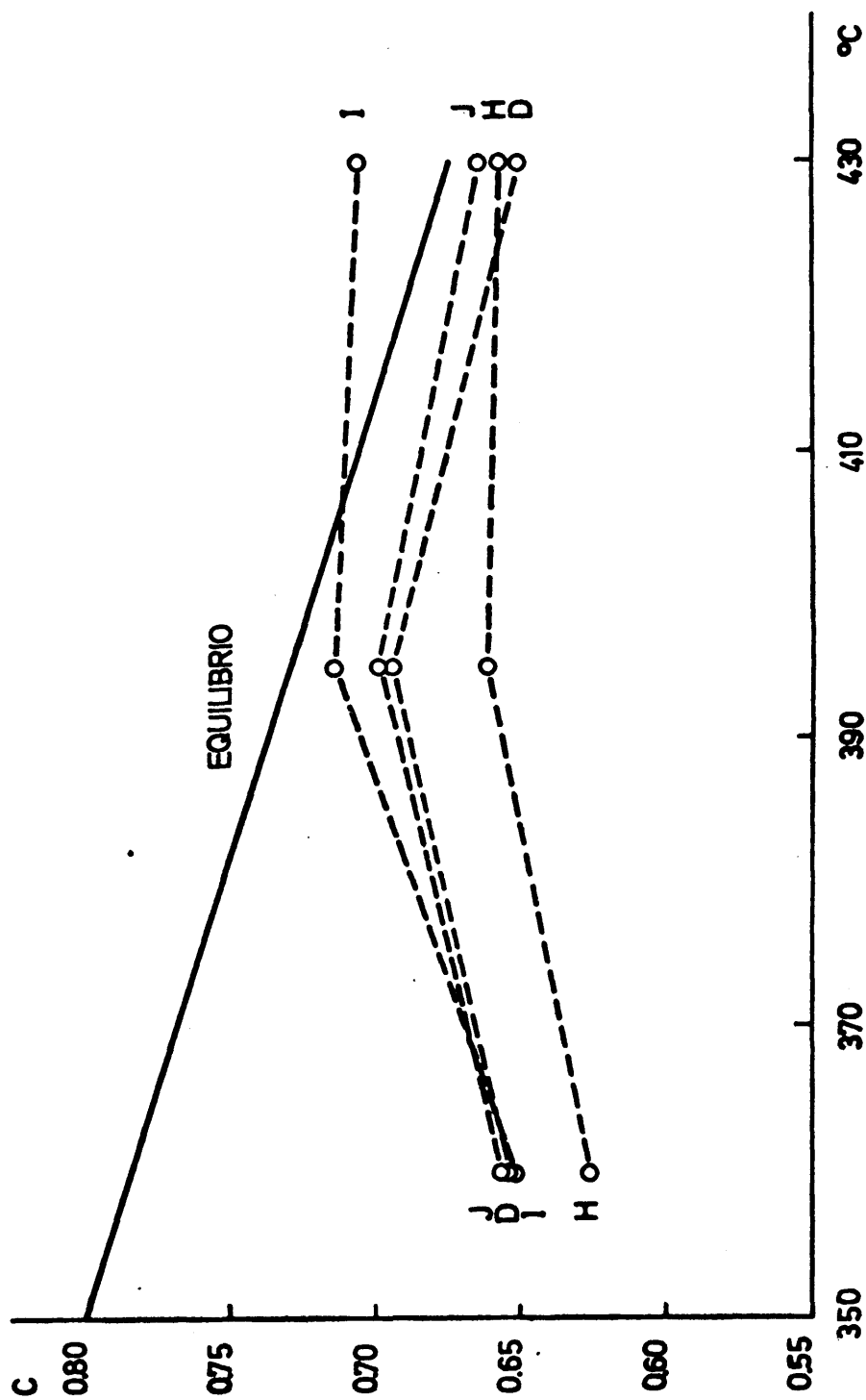


FIGURA 6.6

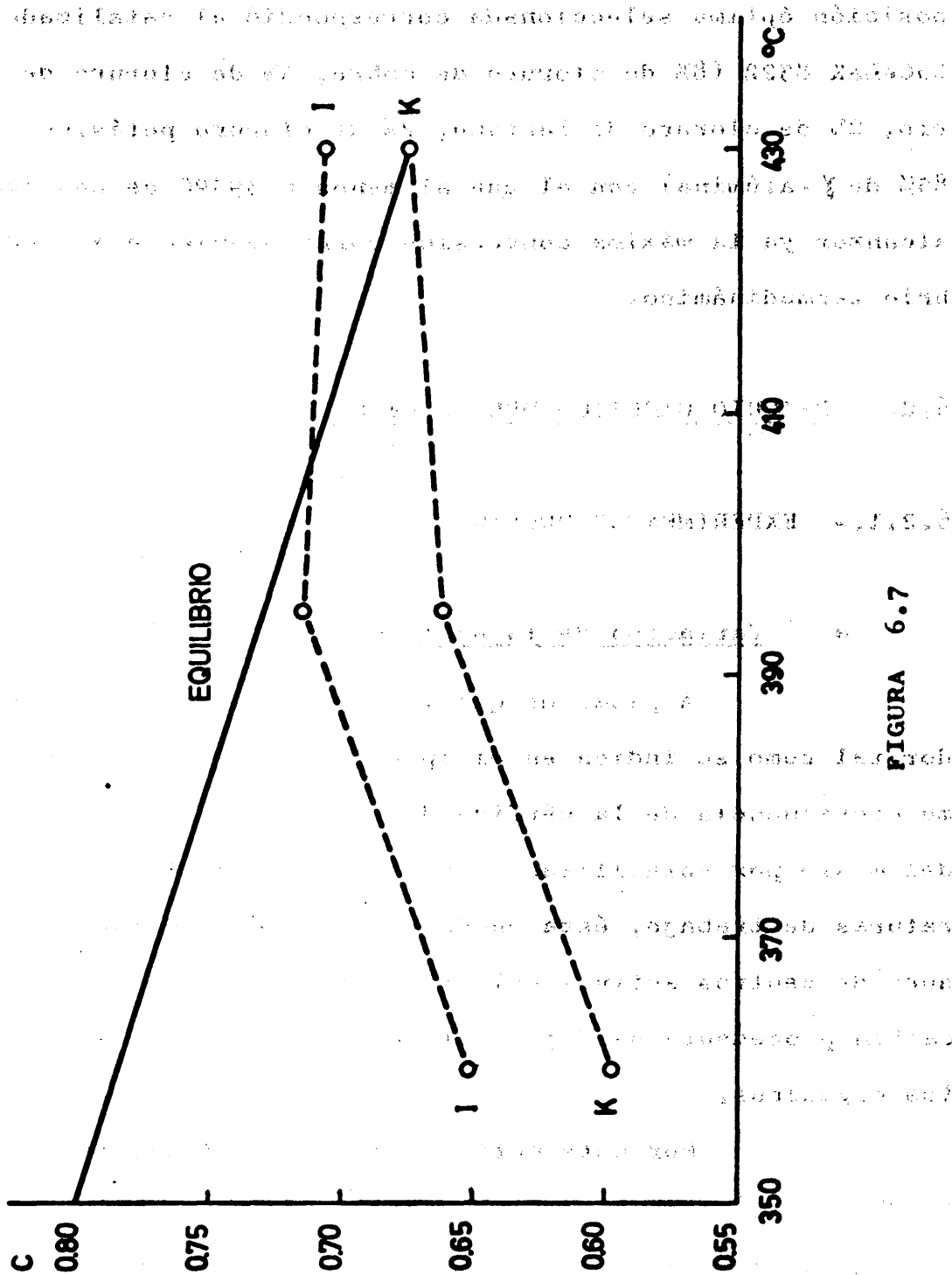


FIGURA 6.7

vamente.

Con todo lo anteriormente expuesto, la composición óptima seleccionada correspondió al catalizador CuCeLaK 8322 (8% de cloruro de cobre, 3% de cloruro de cerio, 2% de cloruro de lantano, 2% de cloruro potásico y 85% de γ -alúmina) con el que al menos a 395°C se consiguió alcanzar ya la máxima conversión correspondiente al equilibrio termodinámico.

6.2.- ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO DEACON

6.2.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS

a.- Variación de la actividad del catalizador

A pesar de que la degradación del catalizador tal como se indica en el apartado 2, cabe esperarla como consecuencia de la pérdida de los componentes activos del mismo por volatilización a causa de las elevadas temperaturas de trabajo, ésta puede estar acentuada por el bloqueo de centros activos del mismo al depositarse sobre ellos carbón procedente de degradaciones de moléculas de compuestos orgánicos.

Por este motivo y dado que el catalizador se seleccionó con miras a su utilización en el proceso de oxiclорación de metano, en el que las dos circunstancias indicadas se dan simultaneamente, los ensayos de actividad se han realizado en los experimentos de oxiclорación de

metano y se describen y analizan en el apartado 6.3.1.

b.- Selección del intervalo de variables a utilizar en el estudio cinético

A la vista de los experimentos realizados con motivo de la optimación del catalizador de oxicloración y dado que ésta se ha realizado sobre experimentos de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro, se han elegido como más adecuados los siguientes intervalos para cada una de las variables estudiadas.

i.- Relación molar cloruro de hidrógeno-aire (R_{ml})

De la estequiometría de la reacción de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro y de la relación molar de oxígeno en el aire, se deduce que la cantidad mínima de aire a utilizar para oxidar completamente un mol gr de cloruro de hidrógeno a cloro, es de 0.84 mol gr de aire aproximadamente.

Por otro lado, el empleo de cantidades crecientes de aire solo estaría justificado en el caso de que a cualesquiera otros valores de las restantes variables (temperatura, razón M/AI) no se consiguiera alcanzar el equilibrio termodinámico correspondiente.

Pues bien, a pesar de que como se puede apreciar en la figura 6.7 (curva I) con una razón M/AI próxima a 150, una relación molar R_{ml} estequiométrica (0.84) y a una temperatura de 395°C, se alcanza prácticamente el equilibrio, se decidió adoptar un intervalo de

variación para la relación molar R_{m1} comprendido entre 0.84 y 0.42 en base a que a menores temperaturas y/o con valores más bajos de la razón M/Al de los empleados, pudiera no alcanzarse éste y el comportamiento del sistema quedará desconocido, circunstancia ésta plenamente confirmada en los experimentos del estudio cinético realizado posteriormente.

No pareció aconsejable la utilización de cantidades menores de aire (relaciones molares R_{m1} mayores de 0.84) ya que ni técnica ni económicamente reportaría un gran beneficio.

ii.- Temperatura.

Dado el efecto negativo de la temperatura sobre la conversión de equilibrio (figura 2.1) y la tendencia a la sublimación de los componentes activos del catalizador (apartado 2), pareció aconsejable utilizar un intervalo lo más bajo posible para esta variable y que en función de los experimentos previos realizados se fijó en tre 370 y 400°C. Téngase en cuenta, que con una relación molar estequiométrica se consigue el equilibrio a 395°C y que con cantidades mayores de aire, como las empleadas, cabe esperar alcanzarlo a temperaturas inferiores.

6.2.2.- ESTUDIO CINETICO

a.- Consideraciones previas semicuantitativas.

En las figuras 6.8 a 6.13 se presentan las curvas de distribución de productos en función de la razón M/Al , masa de catalizador/caudal molar de cloruro de hidrógeno alimentado (tabla 5.4)

En ordenadas se han representado los rendimientos de cada producto, n_{ClH} y $n_{Cl_2}(n_x)$, cociente entre el número de moles de compuesto consumidas o producidas y el número de moles de cloruro de hidrógeno alimentado. Para mayor facilidad de trazado de las curvas, el rendimiento del cloro viene expresado como átomos gramo de cloro producidos/mol gramo de cloruro de hidrógeno alimentado.

La velocidad neta de desaparición o aparición de un compuesto, expresada como $dn_x/d(M/Al)$, es la pendiente de la curva de distribución correspondiente.

De la observación de las curvas de distribución correspondientes cabe plantear las siguientes consideraciones :

La cantidad de cloruro de hidrógeno no reaccionado disminuye continuamente al aumentar la razón M/Al para todas las temperaturas y relaciones molares. Análogamente, la cantidad de cloro producido aumenta continuamente al hacerlo dicha razón.

Las pendientes de las curvas de desapari-

TEMPERATURA : 370 °C R_{m1} : 0.84

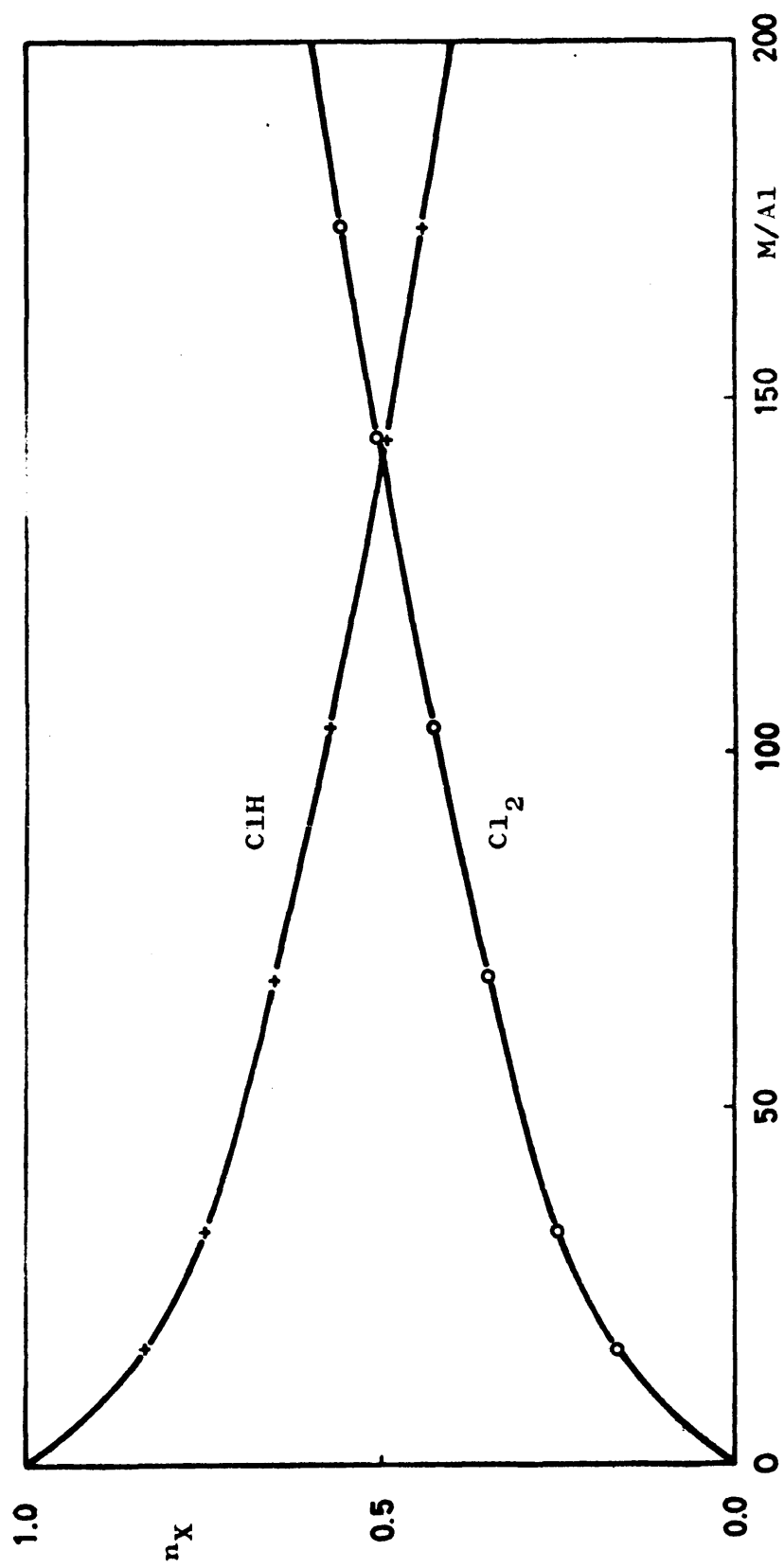


FIGURA 6.8

TEMPERATURA : 370 °C Rm1 : 0.42

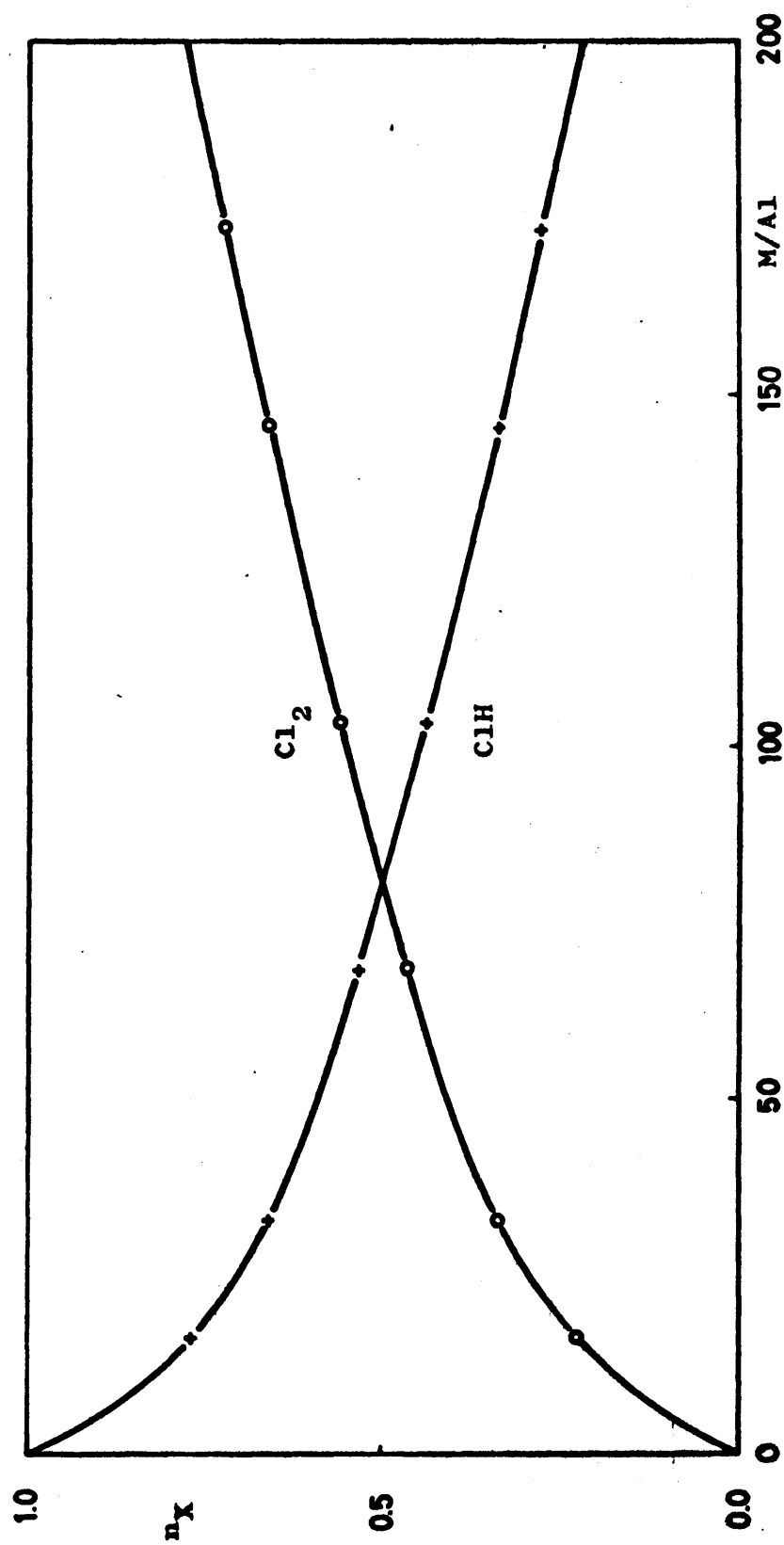


FIGURA 6.9

TEMPERATURA : 385 °C R_{m1} : 0.84

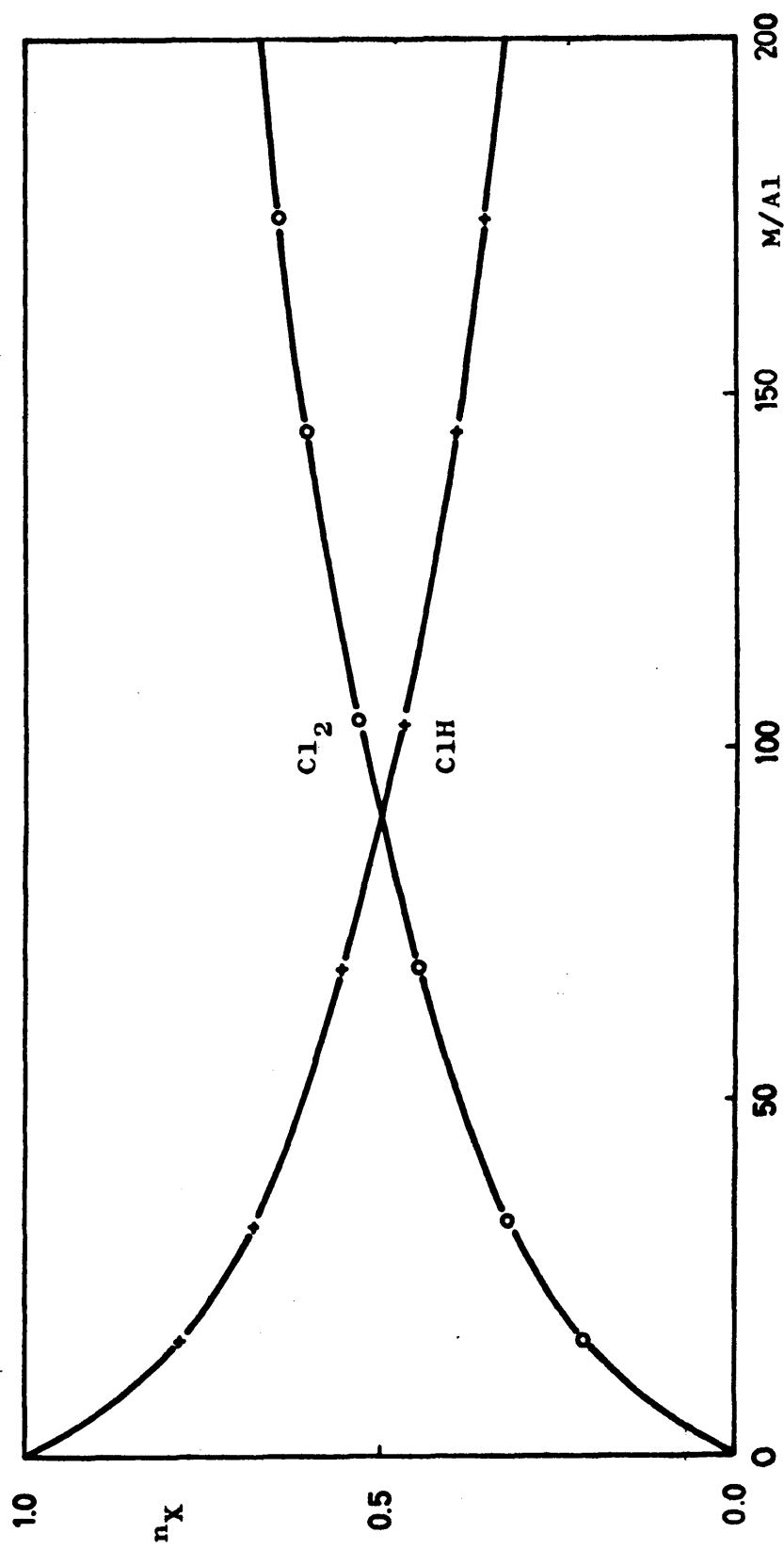


FIGURA 6.10

TEMPERATURA : 385 °C Rm1 : 0.42

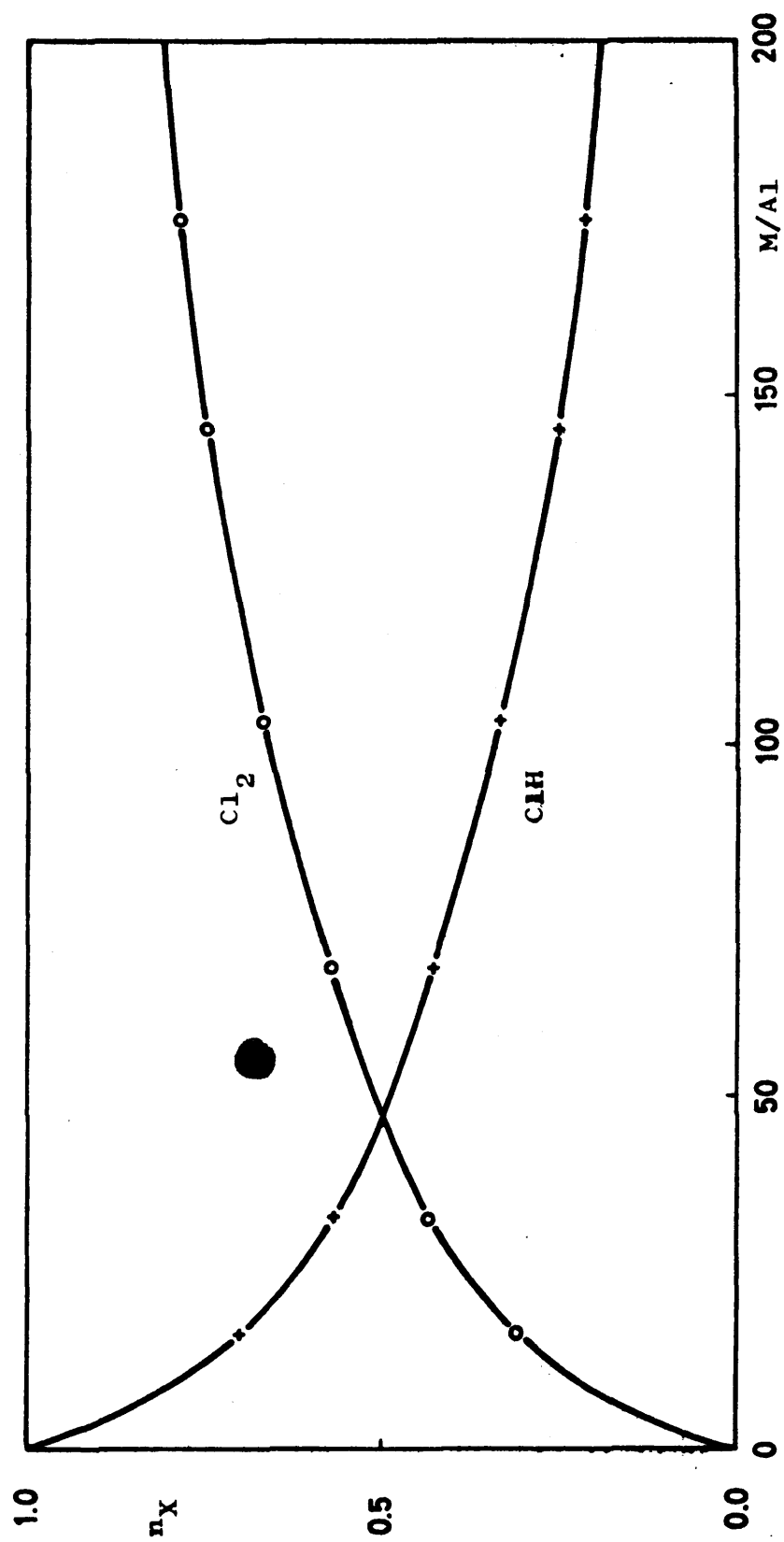


FIGURA 6.11

TEMPERATURA : 400 °C R_{m1} : 0.84

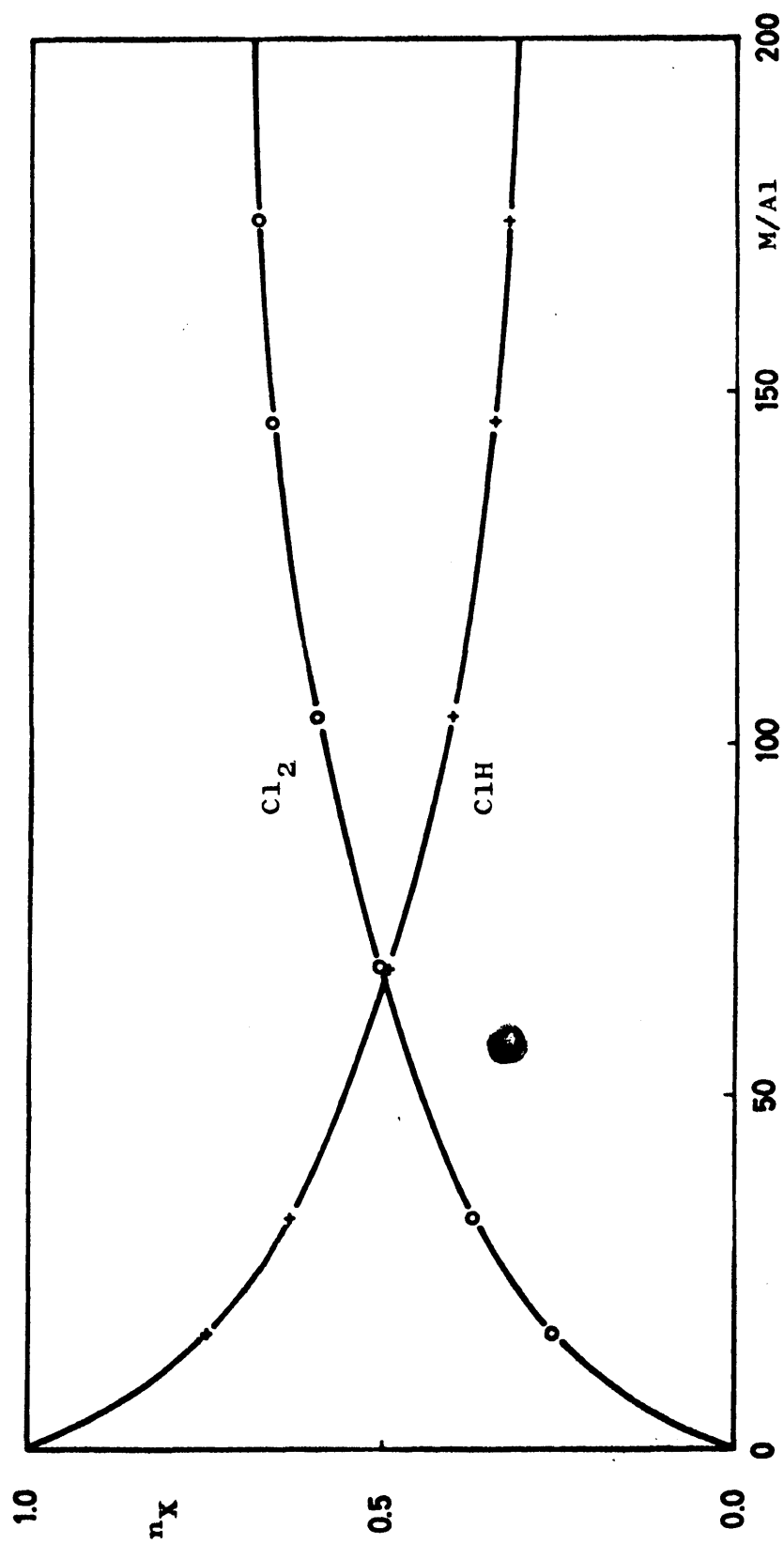


FIGURA 6.12

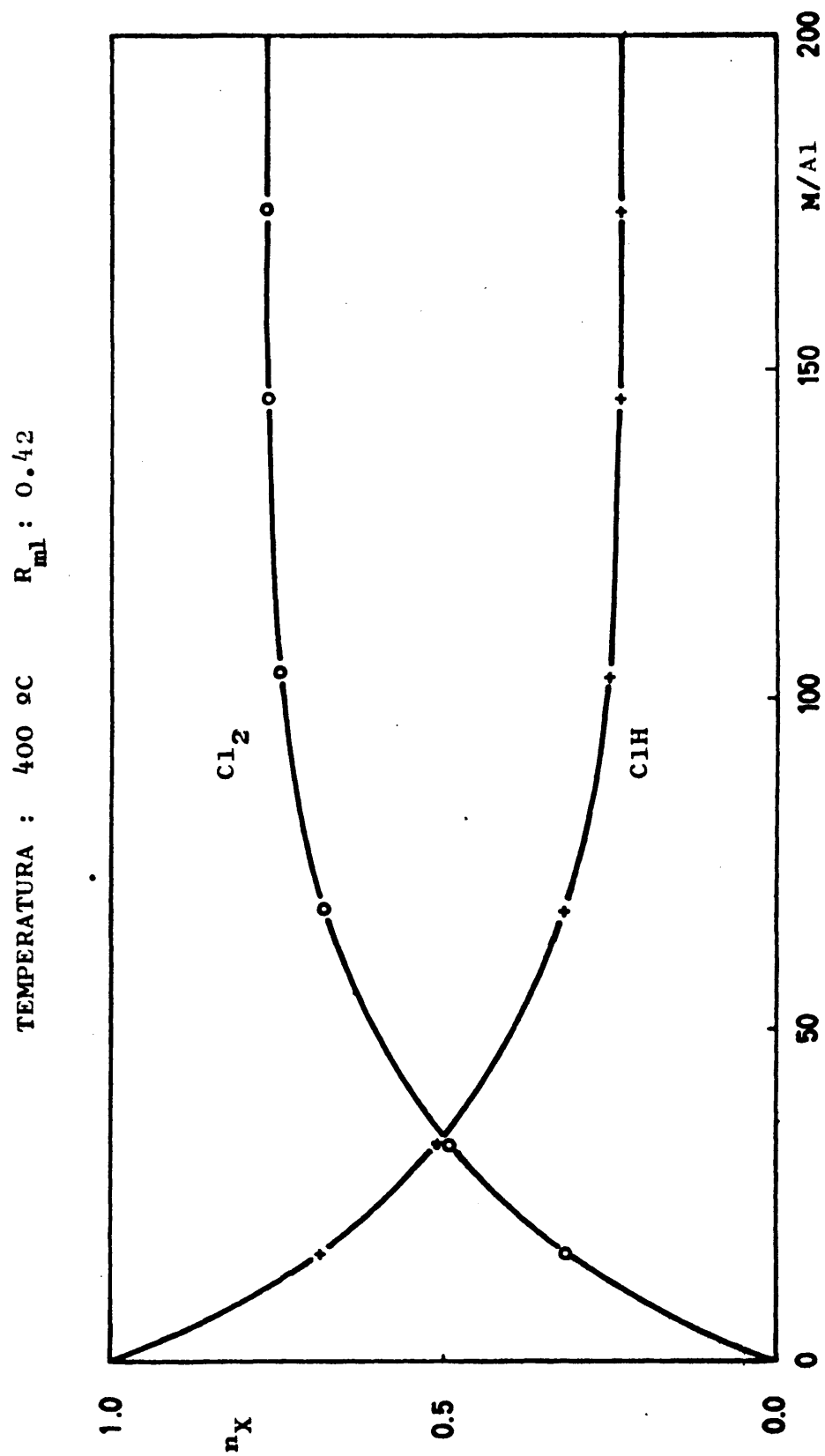


FIGURA 6.13

ción de cloruro de hidrógeno y de aparición de cloro son inicialmente elevadas disminuyendo paulatinamente al crecer la razón M/Al.

Para las temperaturas más bajas 370 y 385°C y a todas las relaciones molares, las pendientes continúan decreciendo (en valor absoluto) incluso para el valor máximo de la relación M/Al investigado. Esta circunstancia indica que en estas condiciones no llega a alcanzarse el equilibrio.

Para un mismo M/Al, la pendiente de la curva de desaparición de cloruro de hidrógeno es tanto más elevada cuanto menor es la relación Rml. Sin embargo, a valores elevados de la razón M/Al sucede tòdo lo contrario. Este hecho indica, como era de esperar, que el sistema está tanto más cercano del equilibrio cuanto menor es la relación Rml, es decir, cuanto mayor es la cantidad de aire utilizado.

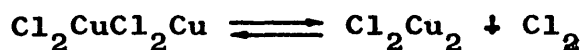
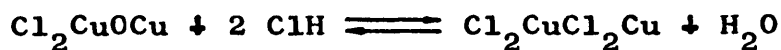
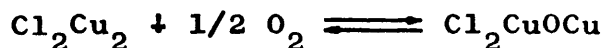
A 400°C se alcanza el equilibrio para las dos relaciones molares consideradas; para la relación $R_{ml} = 0.84$ a $M/Al \simeq 175$ y para la relación $R_{ml} = 0.42$ a $M/Al \simeq 125$.

En la interpretación cuantitativa de estos resultados con el fin de deducir las ecuaciones cinéticas correspondientes solo podrán utilizarse los datos experimentales que correspondan a las zonas anteriores al equilibrio. Por otro lado, y dado el error experimental de que vendrán afectadas las velocidades ini-

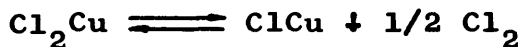
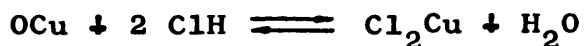
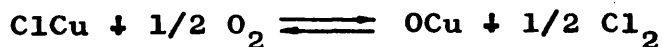
ciales medidas como pendientes de las curvas de distribución para $M/Al = 0$, no se considerarán tampoco estas velocidades iniciales en los cálculos sucesivos.

En la bibliografía consultada (13) (25) se encontraron dos posibles mecanismos para explicar la acción catalítica del cloruro de cobre en el proceso de oxidación del cloruro de hidrógeno.

- Mecanismo I



- Mecanismo II



Nuestro interés se centrará en decidir el mecanismo por el que el catalizador seleccionado y preparado en nuestro laboratorio ejerce su acción catalítica, comprobando así mismo si responde o no a alguno de los mecanismos indicados.

b.- Tratamiento cuantitativo de las reacciones entre gases catalizadas por sólidos.

Según la conocida teoría de Langmuir-Hinshelwood (79), una reacción catalítica gas-sólido transcurre a

través de las siguientes siete etapas consecutivas :

- 1.- Transporte de reaccionantes hasta la superficie exterior del catalizador.
- 2.- Difusión de reaccionantes por los poros del catalizador hacia el interior.
- 3.- Adsorción química de uno o más reaccionantes sobre centros activos del catalizador.
- 4.- Reacción superficial.
- 5.- Desorción de los productos.
- 6.- Difusión de los productos por los poros del catalizador hasta su superficie.
- 7.- Transporte de productos desde la superficie del catalizador a través de la masa gaseosa.

Las etapas 1, 2, 6 y 7 son etapas físicas de transporte, mientras que las etapas 3, 4 y 5 constituyen las etapas de reacción química bien entre los reaccionantes o entre estos y los productos con centros activos del catalizador.

c.- Etapas de transferencia de materia.

Para comprobar el posible control de las etapas 1 ó 7 (transporte de reaccionantes o productos a través de la fase gaseosa sobre todo de la película laminar gaseosa -zona de máxima resistencia de esta fase- que rodea a las partículas sólidas del catalizador) se han representado en la figura 6.14 los resultados de los experimentos incluidos en la tabla 5.3 en la forma ren-

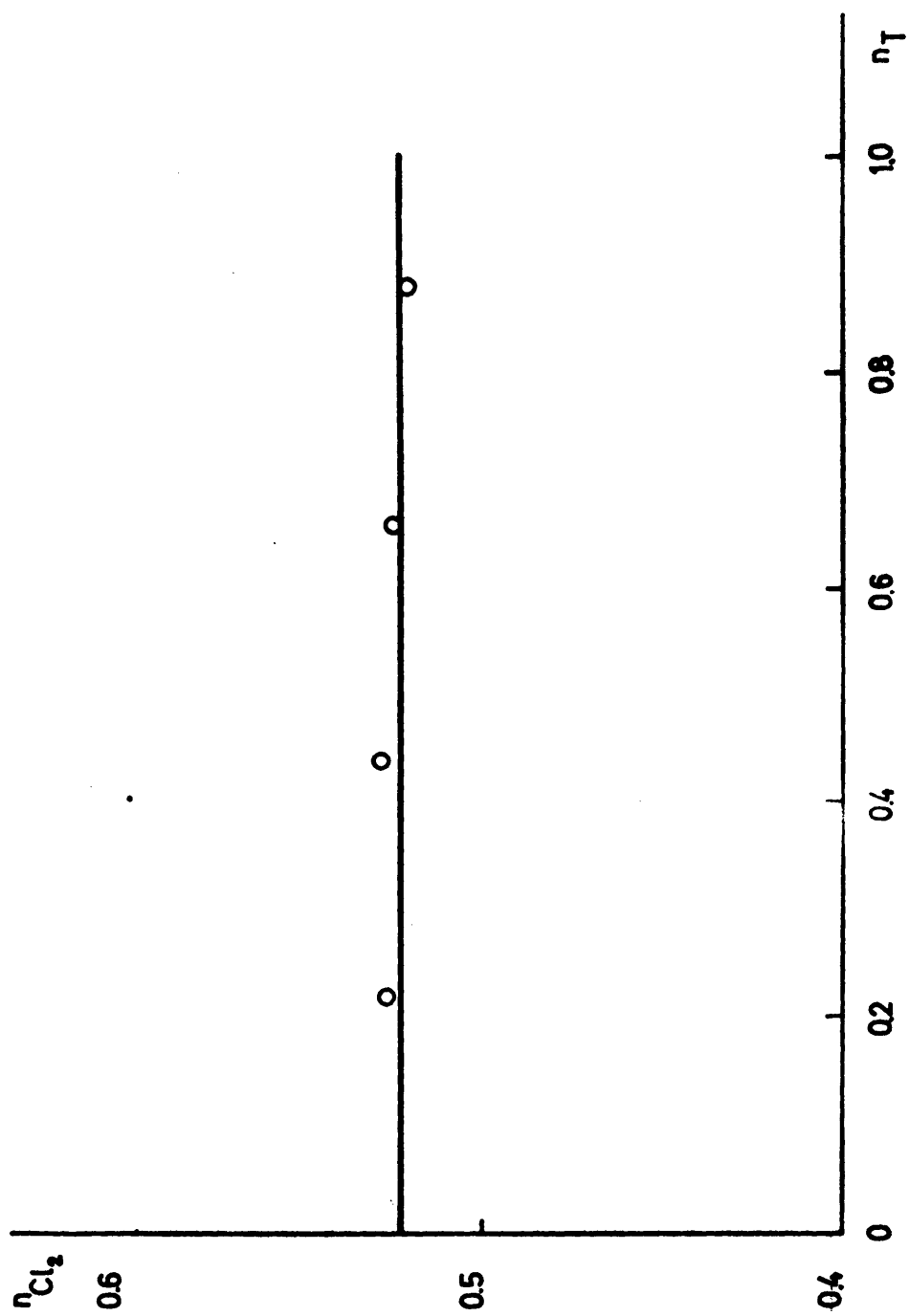


FIGURA 6.14

dimientos obtenidos frente al caudal total de reaccionantes alimentados. De controlar las etapas 1 ó 7, al aumentar la velocidad de circulación del gas sobre la superficie del catalizador disminuiría el espesor de la película gaseosa y por tanto su resistencia, con lo que para el mismo valor de la razón M/Al , la velocidad del proceso global aumentaría.

La serie de experimentos se realizó a la temperatura máxima de $400^{\circ}C$ pues en estas condiciones, ya que la difusividad másica varía con la potencia $3/2$ de la temperatura en tanto que la constante de velocidad de reacción varía exponencialmente (Ley de Arrhenius) la influencia de dichas etapas será resaltada al máximo.

De la observación de la figura 6.14 puede comprobarse la no influencia de los caudales manejados sobre el rendimiento en cloro, lo que demuestra que el transporte de reaccionantes o productos no controla la velocidad global del proceso y las etapas 1 y 7 podrán tratarse como etapas de equilibrio, es decir, las presiones parciales de los distintos componentes sobre la superficie del catalizador coinciden prácticamente con sus valores en el seno de la masa gaseosa.

Por otro lado, el tamaño de partícula utilizado (100-140 mallas) permite eliminar "a priori" la posibilidad de que controlen las etapas de difusión 2 y 6, pocas veces significativas, incluso para mayores tamaños de partícula que los empleados.

d.- Etapas químicas.

Como se ha expuesto en el apartado anterior, las etapas físicas 1, 2, 6 y 7 pueden tratarse como etapas de equilibrio dada la rapidez con que transcurren. La velocidad global del proceso vendrá pues definida por alguna de las tres etapas químicas 3, 4 ó 5. No obstante, para deducir las ecuaciones de velocidad correspondientes a la hipótesis de que una de las tres etapas mencionadas controle el proceso por su mayor lentitud, se ha de suponer en principio que se cumplen las siguientes condiciones :

1.- Las etapas de transferencia de materia se considerarán como etapas de equilibrio.

2.- De las tres etapas químicas 3,4 y 5, una transcurre con mayor lentitud y controla la velocidad global del proceso.

3.- Las otras etapas químicas se considerarán como etapas de equilibrio.

4.- Las constantes de adsorción y de velocidad serán independientes de la presión.

5.- Los "centros activos" y los compuestos adsorbidos reaccionarán siguiendo la ley de acción de masas.

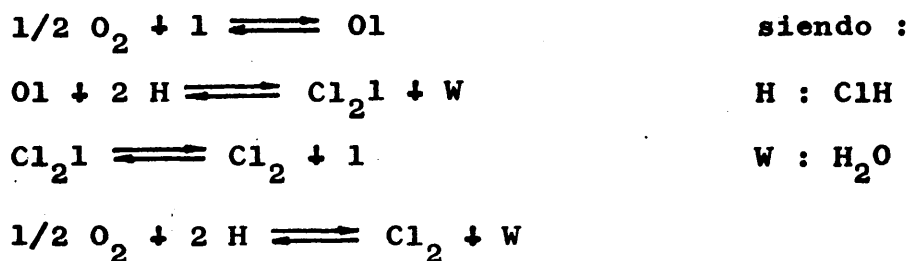
6.- La concentración total de centros activos, L , se mantendrá constante.

7.- Los compuestos gaseosos se comportarán idealmente en las condiciones de trabajo empleadas.

De acuerdo con los mecanismos I y II indicados en el apartado a.- se considerarán en principio dos

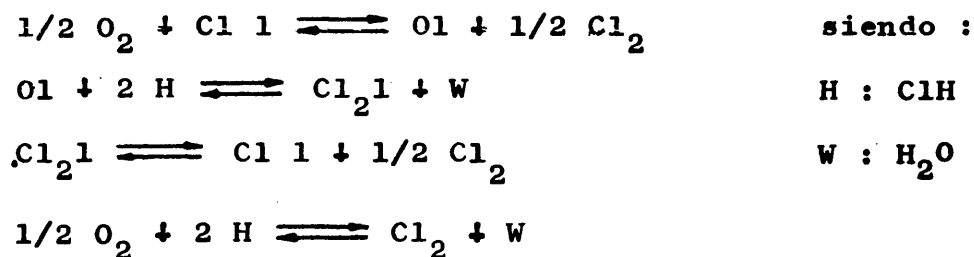
posibles mecanismos para la reacción de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro suponiendo en primer lugar que se realiza sobre un "centro activo" en ambos casos.

- Mecanismo M1



Suponiendo en este caso que el "centro activo", l, representa a la especie química Cl_2Cu_2 (cloruro cuproso bimolecular).

- Mecanismo M2



Suponiendo ahora que el "centro activo", l, representa a un átomo de cobre en sus dos posibles estados de oxidación (Cu^+ y Cu^{++}).

En la deducción de las ecuaciones de velocidad correspondientes a cada mecanismo propuesto se ha seguido el procedimiento habitual (80) indicado en el apéndice 9.4.1 en el que se deducen las ecuaciones 11, 11' y 11" correspondientes al mecanismo M1 y 11 a, 11' a y 11" a correspondientes al mecanismo M2.

Para comprobar el ajuste de las seis ecuaciones planteadas a los datos experimentales se procedió, debido a la dificultad de tratamiento por el método general de mínimos cuadrados, a efectuar las simplificaciones necesarias para poder expresarlas en forma fácilmente representable gráficamente.

Ecuaciones simplificadas de este tipo pueden conseguirse considerando :

1.- Reacción reversible, que implicaría una ecuación de velocidad con dos constantes en el numerador y un término del denominador mayor que los demás.

2.- Reacción irreversible, representada por una ecuación de velocidad con dos términos del denominador de igual orden de magnitud y mucho mayores que los restantes.

3.- Reacción irreversible, apareciendo en la ecuación de velocidad un único término en el denominador mayor que los restantes.

Las ecuaciones de velocidad se linealizaron tal como se indica y los resultados obtenidos se resumen en las tablas 9.2, 9.3, 9.4, 9.5, 9.6 y 9.7 en las que se indica la simplificación considerada, las expresiones de la ordenada y abscisa, los resultados esperados y los conseguidos.

Solo se obtuvieron resultados satisfactorios con la prueba número 3 de la tabla 9.2 que corresponde al mecanismo M1 suponiendo reacción reversible controlada por la reacción elemental de adsorción de oxígeno.

no y con la suposición de que el término $b_C P_C$ del denominador de la ecuación de velocidad 11 correspondiente a la adsorción de cloro, es mucho mayor que los otros dos.

Por ser éste el mecanismo que se ajusta a los datos experimentales, se detalla a continuación la linearización indicada anteriormente a partir de la ecuación de velocidad 11. Al ser $b_C P_C$ mayor que $1 + (b_C/K_s) P_W P_C / P_H^2$, queda :

$$r = \frac{k_1 L (P_{O_2}^{0.5} - (1/K) P_W P_C / P_H^2)}{b_C P_C}$$

operando y transponiendo términos :

$$\frac{r P_H^2}{P_W} = \frac{k_1 L}{b_C} \frac{P_{O_2}^{0.5} P_H^2}{P_W P_C} - \frac{k_1 L}{b_C K}$$

Teniendo ahora en cuenta que la velocidad con que transcurre el proceso de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro coincide con la velocidad neta de aparición de cloro, al representar $r_C P_H^2 / P_W$ frente a $P_{O_2}^{0.5} P_H^2 / P_W P_C$ debe obtenerse una recta de pendiente $k_1 L / b_C$ positiva y una ordenada en el origen $k_1 L / b_C K$ negativa. En las figuras 6.15, 6.16 y 6.17 se han representado los resultados obtenidos para las tres temperaturas 370, 385 y 400°C respectivamente.

Los datos experimentales se han ajustado por mínimos cuadrados, obteniéndose para la pendiente y ordenada en el origen respectivas los siguientes valores:

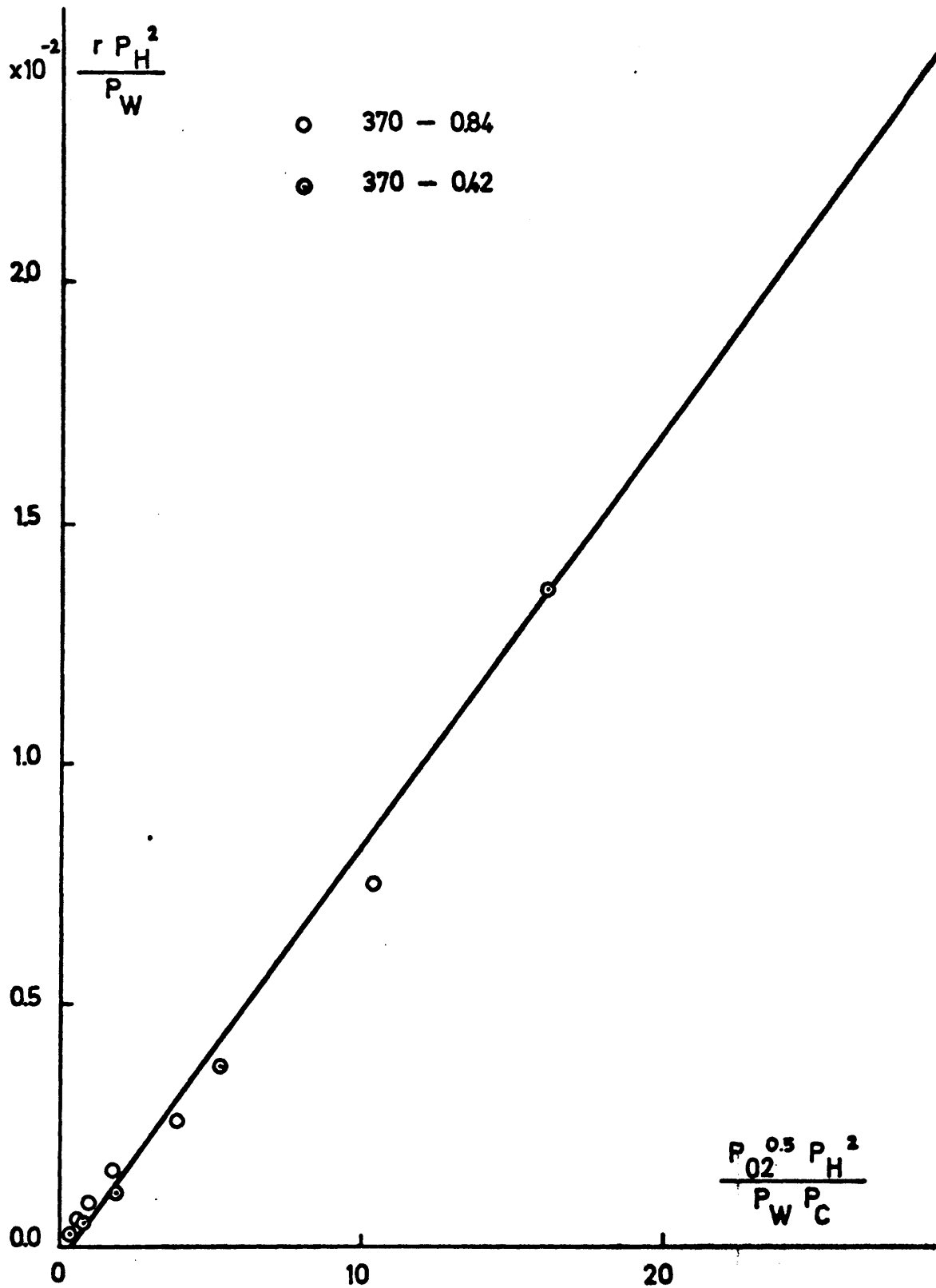


FIGURA 6.15

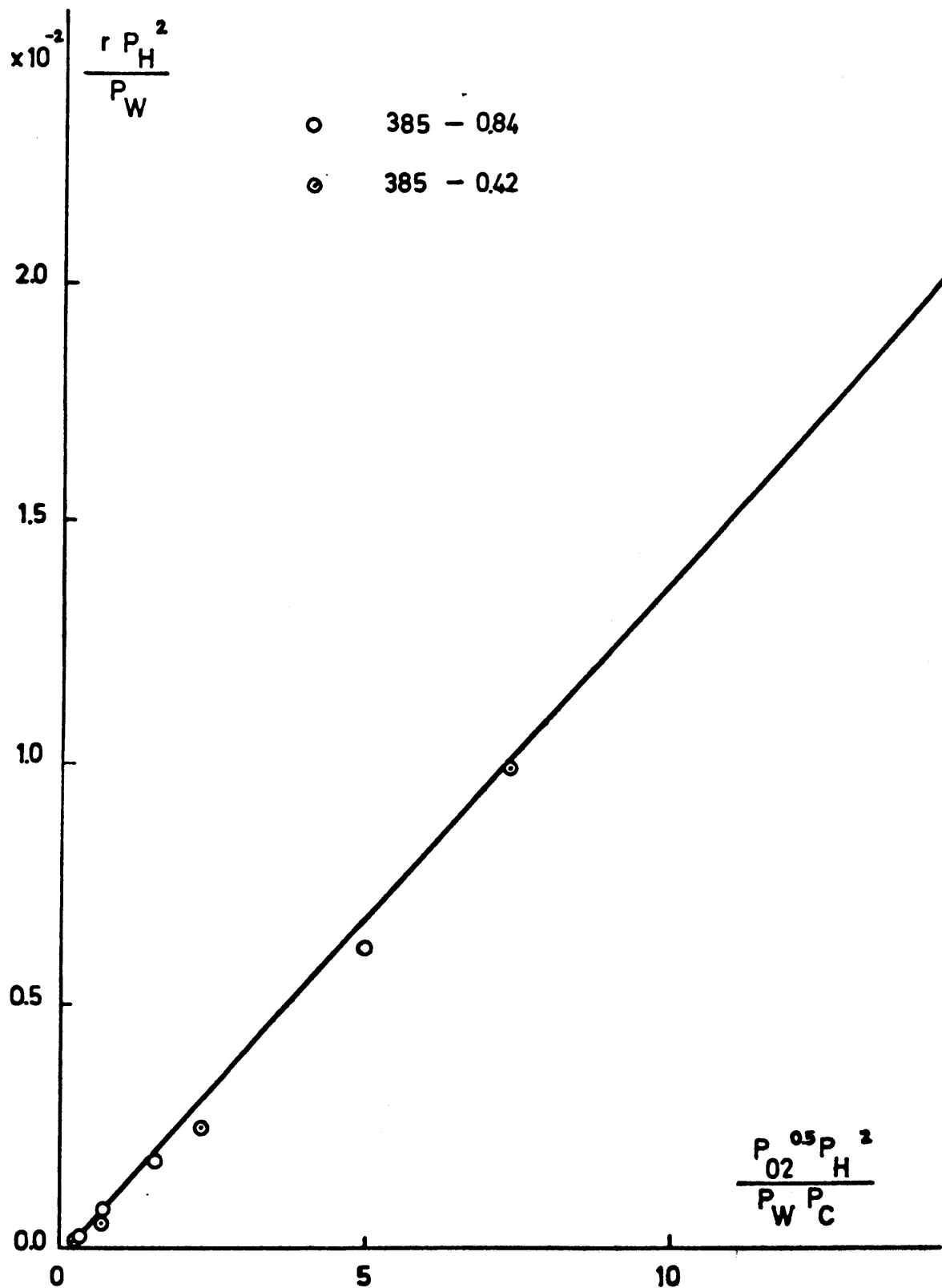


FIGURA 6.16

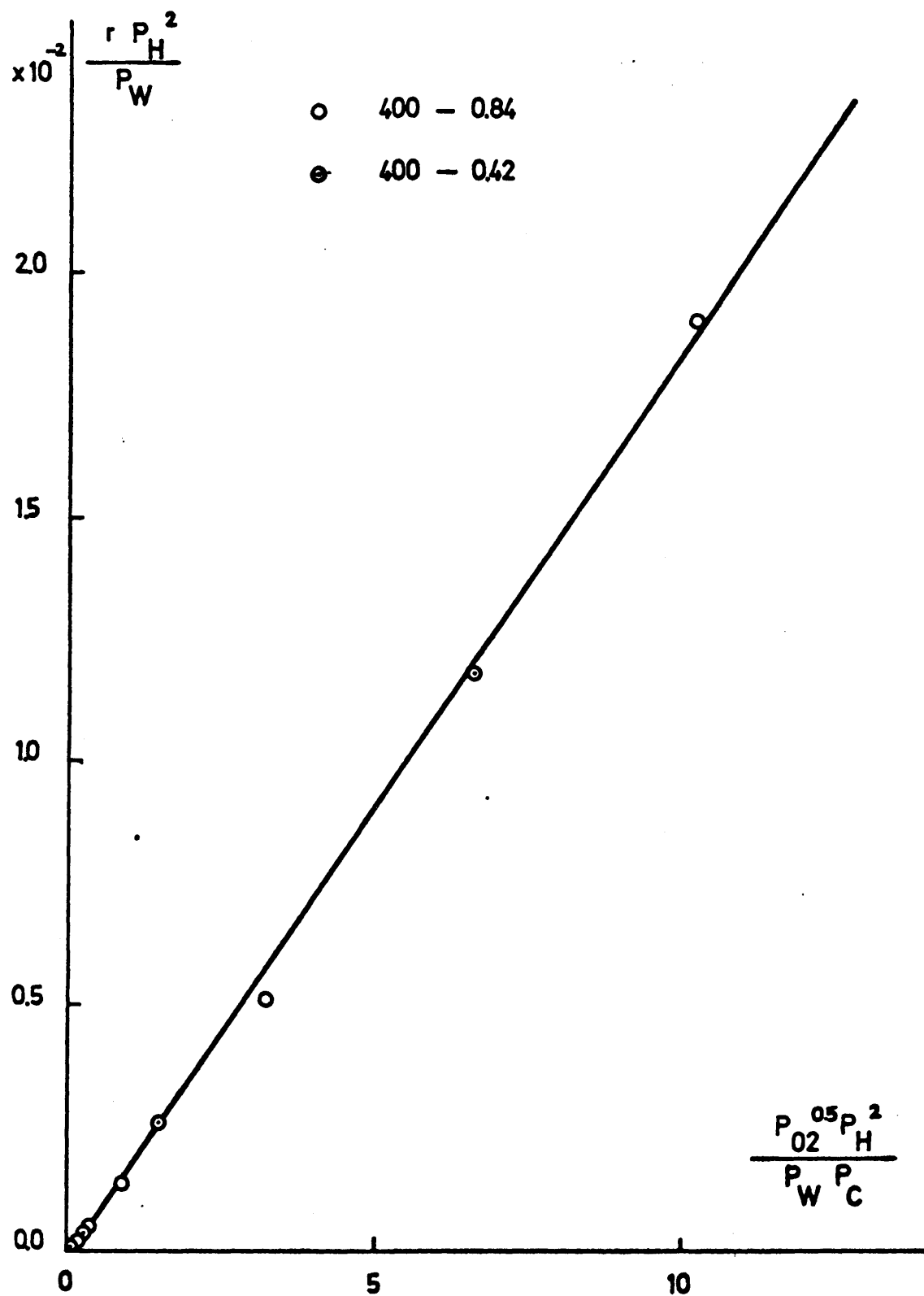


FIGURA 6.17

<u>T °C</u>	<u>$K_1 = \frac{k_1 L}{b_C}$</u>	<u>$K_2 = \frac{k_1 L}{b_C K}$</u>
370	0.000849	0.0002967
385	0.001410	0.0002884
400	0.001864	0.0002809

Aunque K_1 y K_2 no son constantes individuales de velocidad, sino una combinación de b_C , k_1 y K , cuyo significado se indica en el apéndice 9.4, siguen una variación de tipo exponencial y por tanto se disponen en línea recta al representar los valores de $\lg K_1$ frente a $1/T$ dados en la tabla 6.1 y representados en la figura 6.18 de acuerdo con la ley de Arrhenius.

TABLA 6.1

<u>t (°C)°</u>	<u>$1/T (K^{-1})$</u>	<u>$\lg K_1$</u>	<u>$\lg K_2$</u>
370	$1.555 \cdot 10^{-3}$	-3.071	-3.528
385	$1.520 \cdot 10^{-3}$	-2.851	-3.540
400	$1.486 \cdot 10^{-3}$	-2.730	-3.551

Con el fin de comprobar la utilidad de la ecuación de velocidad deducida y su bondad en cuanto a la reproducción de los datos experimentales, se procedió a la integración de la misma por un método numérico de Runge - Kutta (de cuarto orden) (81). La transformación efectuada con la ecuación de velocidad se indica en el apéndice 9.4.2.

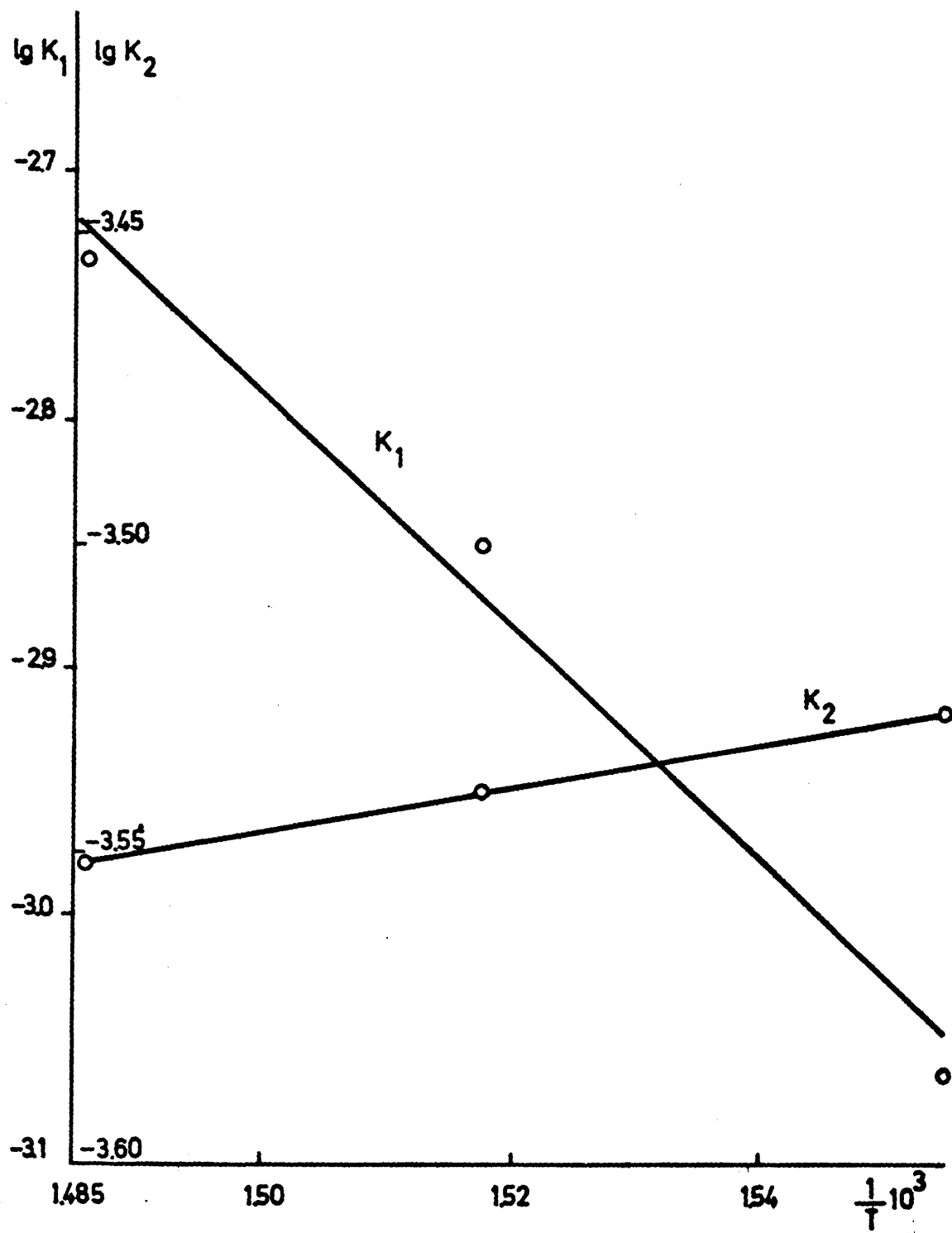


FIGURA 6.18

Es preciso, antes indicar los resultados obtenidos, tener en cuenta las siguientes consideraciones :

Dado que la ecuación de velocidad deducida

$$r = K_1 \frac{P_{O_2}^{0.5}}{P_C} - K_2 \frac{P_W}{P_H^2}$$

indica que en el momento inicial de la reacción en que por no haber comenzado ésta, la presión parcial de agua y cloro son nulas, la velocidad es :

$$r = K_1 \frac{P_{O_2}^{0.5}}{0} - K_2 \frac{0}{P_H^2} = \infty$$

no pueden referirse los valores de rendimiento en cloro a uno, para un valor inicial de $M/Al = 0$, en el procedimiento de integración numérica empleado.

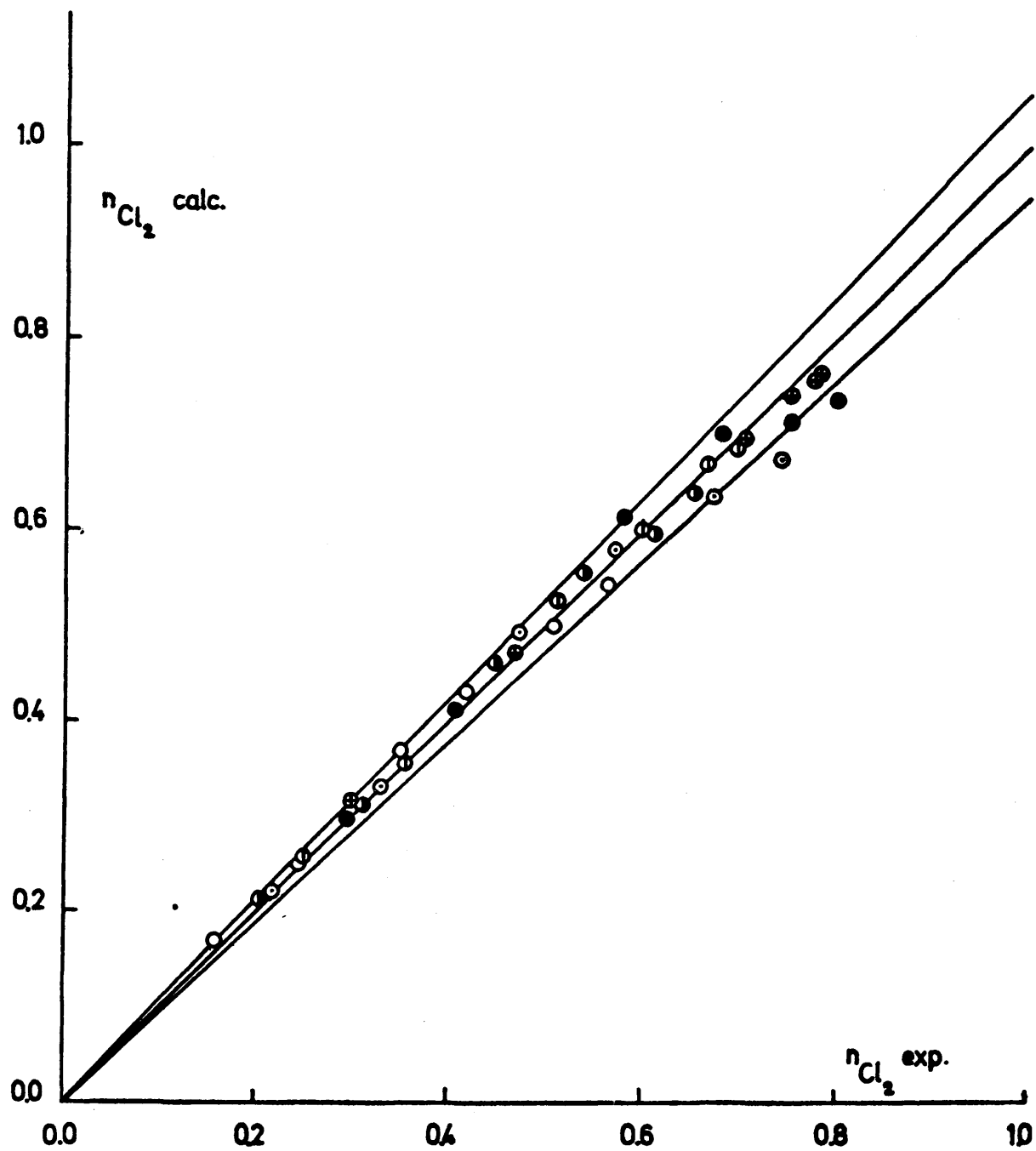
Por este motivo, el valor más bajo de M/Al considerado fue 5, igual a la longitud del intervalo $A(M/Al)$ elegido. El correspondiente valor de rendimiento en cloro se determinó a partir de las curvas de distribución respectivas.

El hecho de que en los momentos iniciales la ecuación de velocidad no responda coherentemente a los resultados obtenidos, se ha interpretado posteriormente suponiendo que si bien en el momento inicial de la reacción, la producción de cloro por oxidación de cloruro de hidrógeno es nula, la simple descomposición térmica de la forma Cl_2Cu del catalizador podría liberar cantidad

suficiente de cloro como para que la velocidad inicial de reacción pasara de ser infinita a tomar un valor elevado, pero finito. Esta suposición se ve por otra parte confirmada por algunos trabajos de cloración y oxiclорación (82) realizados utilizando como único agente clorante, catalizadores con base cloruro de cobre como el desarrollado en nuestro laboratorio, hecho éste que reconoce la singular propiedad de estos catalizadores de liberar cloro en su descomposición térmica.

Los resultados obtenidos en la integración de la ecuación de velocidad deducida, se incluyen en la tabla 9.9 y como puede apreciarse en la figura 6.19, en la que se han representado los rendimientos en cloro calculados frente a los experimentales, reproducen los resultados experimentales con una desviación máxima de ± 5 por ciento, que razonablemente puede ser debida al error experimental.

Tanto la comprobación del mecanismo de reacción propuesto, como la integración numérica de la ecuación diferencial de velocidad de reacción, se han efectuado con sendos programas en lenguaje FORTRAN IV procesados por el ordenador IBM 360/65 de que está dotado el Centro de Cálculo de la Universidad Complutense de Madrid. No se incluyen aquí ni los listados correspondientes a los mencionados programas ni mayor detalle en los resultados obtenidos, que por otro lado se encuentran disponibles en la Cátedra de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid para cualquier consulta posterior.



○ 370 - 0.84	◐ 385 - 0.84	● 400 - 0.84
◐ 370 - 0.42	● 385 - 0.42	● 400 - 0.42

FIGURA 6.19

Finalmente es de destacar que la integración numérica de la ecuación de velocidad deducida para el proceso de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro únicamente resultó satisfactoria tras sucesivos ajustes de los valores de las constantes de velocidad, realizados por una selección ponderada de los datos experimentales utilizados para su evaluación.

6.3.- ESTUDIO CINETICO DE LA OXICLORACION DE METANO

6.3.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS

a.- Variación de la actividad del catalizador.

La figura 6.20 representa los resultados que resume la tabla 5.6. Los experimentos, por las razones apuntadas en el apartado 6.2.1, se han realizado a la temperatura máxima de 400°C y con relaciones molares R_{m1} y R_{m2} de 0.84 y 10.0 respectivamente.

Se han representado en ordenadas, la conversión (C), selectividad (S), rendimiento en clorometanos (n_{C1_xC}) y cantidad de metano oxidado (Q), frente al tiempo de duración del experimento en horas.

Puede observarse que dentro del error experimental, todas las variables investigadas se mantienen constantes. Por otro lado, el aspecto físico externo del catalizador permaneció invariable durante todo el experimento.

A pesar de la estabilidad mostrada por el catalizador, nunca se empleó en el estudio cinético realizado, un catalizador con más de las 40 horas de utilización investigadas. Por este motivo se preparó cantidad suficiente del mismo como para asegurar que en todos los experimentos cinéticos se utilizase un catalizador de la misma composición y preparado de igual manera.

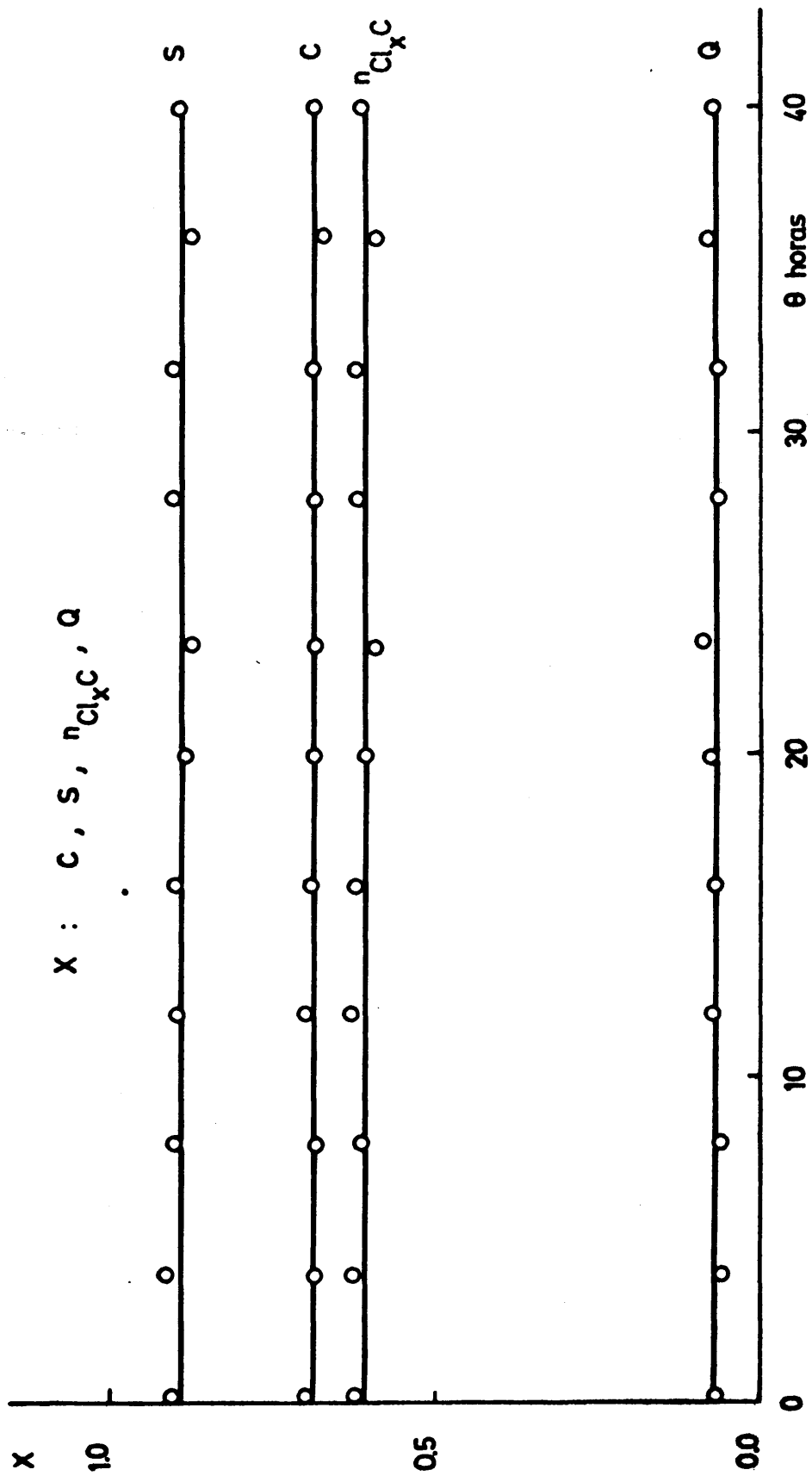


FIGURA 6.20

b.- Selección del intervalo de variables a utilizar en el estudio cinético.

A la vista de la bibliografía consultada (25) sobre estudios similares de oxiclорación y del estudio cinético del proceso de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro, se han decidido los siguientes intervalos de variación para las variables estudiadas, atendiendo a las limitaciones que afectan a esta selección, ya discutidas en el apartado 6.2.1.

i.- Relaciones molares R_{m1} y R_{m2} .

Respecto a la relación molar R_{m1} (moles de cloruro de hidrógeno/mol gramo de aire alimentado) no se consideró interesante cambiar el intervalo empleado en el estudio cinético de la oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro ($R_{m1} : 0.84 - 0.42$), pues si bien la presencia de altas relaciones de oxígeno frente al metano alimentado se presumieron en un principio como desfavorables en el sentido de facilitar la combustión del hidrocarburo, los experimentos previos realizados (números 13 a 28 de la tabla 5.5) mostraron que mientras el rendimiento en clorometanos crecía sistemáticamente al aumentar la cantidad de oxígeno utilizado (menor R_{m1}), el porcentaje de metano oxidado no se afectaba de modo apreciable.

Tampoco pareció aconsejable trabajar con cantidades de oxígeno menores de la estequiométrica (R_{m1} mayor de 0.84) pues la combustión del hidrocarburo transcurrió dentro de límites aceptados como normales en los

trabajos bibliográficos consultados.

En cuanto a la relación molar R_{m2} (moles gramo de cloruro de hidrógeno/mol gramo de metano alimentado) teniendo presente, como ya se indicó anteriormente, que el agente clorante del metano habría de ser el cloro producido simultáneamente a la reacción de oxiclорación.



se fijó inicialmente en ocho moles gramo de cloruro de hidrógeno por mol de metano alimentado. La revisión bibliográfica efectuada (25) confirmó este valor como medio entre los más comunmente utilizados. (4-14). Por otro lado se realizaron experimentos con relaciones molares R_{m2} próximas a la unidad y a 16. En el primer caso, como era de esperar (experimentos 13 a 28, tabla 5.5), la combustión del hidrocarburo era a veces superior al 50% del metano total alimentado y en los experimentos con relación molar $R_{m2} = 16$ se alcanzaron con suma facilidad conversiones totales de metano a tetracloruro de carbono, con lo que el comportamiento del sistema desbordaba el campo de nuestra investigación.

Por este motivo y en espera de que el estudio cinético posterior confirmase las predicciones efectuadas, se eligió un margen para R_{m2} comprendido entre 6 y 10 moles gramo de cloruro de hidrógeno por mol gramo de metano alimentado.

ii.- Temperatura.

En la figura 6.21 se presentan los resultados obtenidos en los experimentos 1 a 12 de la tabla 5.5. En ella se puede observar que a partir de 370°C y sea cual sea la razón M/A_2 (gramos de catalizador empleados/caudal molar de metano alimentado), los rendimientos en clorometanos son elevados. Por otra parte, según se ha comprobado en el estudio cinético de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro, a temperaturas de 400°C, el sistema alcanza prácticamente el equilibrio.

Los experimentos se han realizado con una relación R_{m2} suficientemente elevada como para apreciar en que momento la temperatura de reacción dejaba de ser significativa.

De esta manera se eligió como intervalo de temperatura el comprendido entre 370 y 400°C coincidente con el del estudio cinético de la oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro.

6.3.2.- ESTUDIO CINETICO

a.- Consideraciones previas semicuantitativas.

En las figuras 6.22 a 6.33 se presentan las curvas de distribución de productos relativas a los experimentos que incluye la tabla 5.8 en función de la razón M/A_2 con t , R_{m1} y R_{m2} como parámetros.

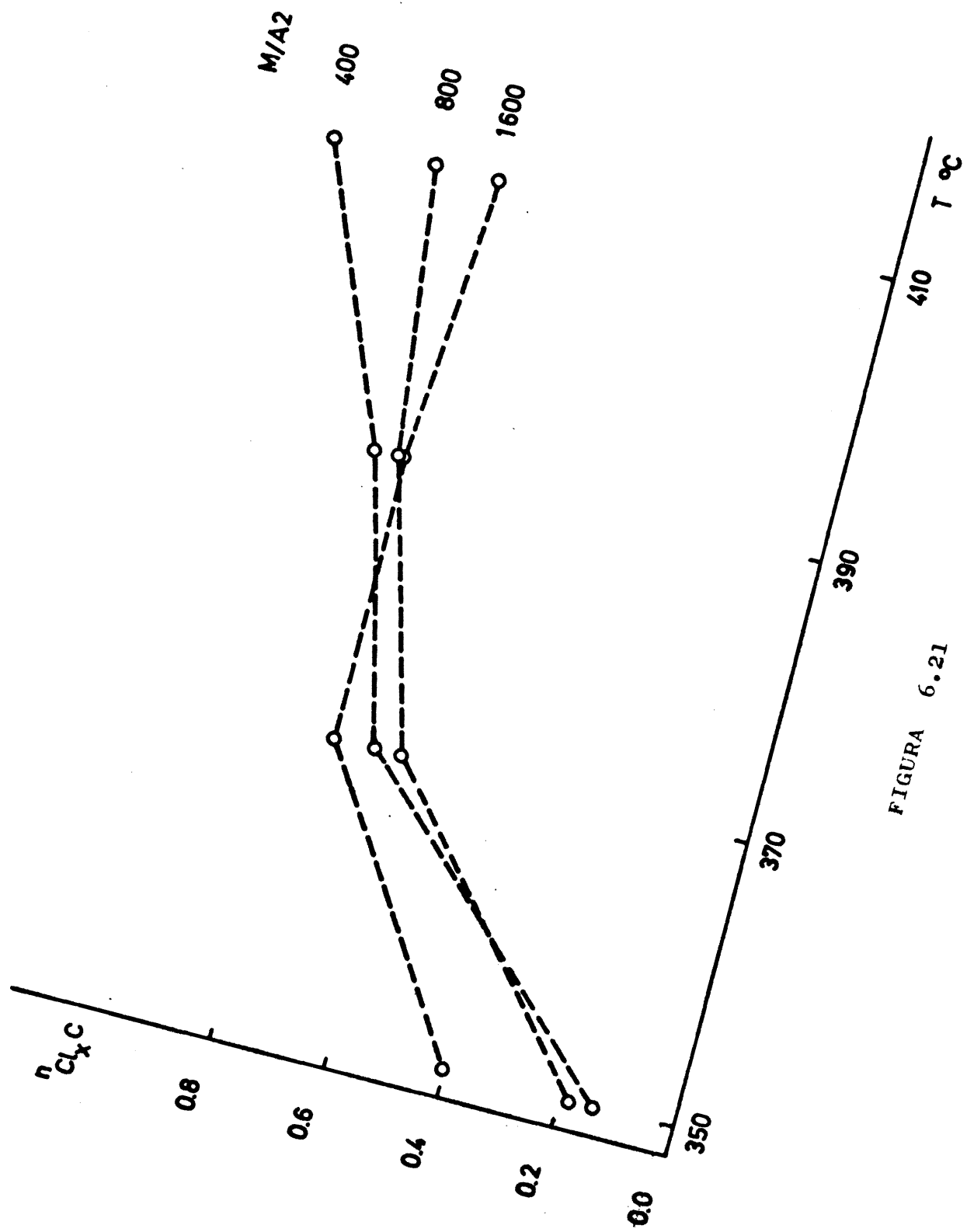


FIGURA 6.21

TEMPERATURA : 370 °C Rm1 : 0.84 Rm2 : 10.0

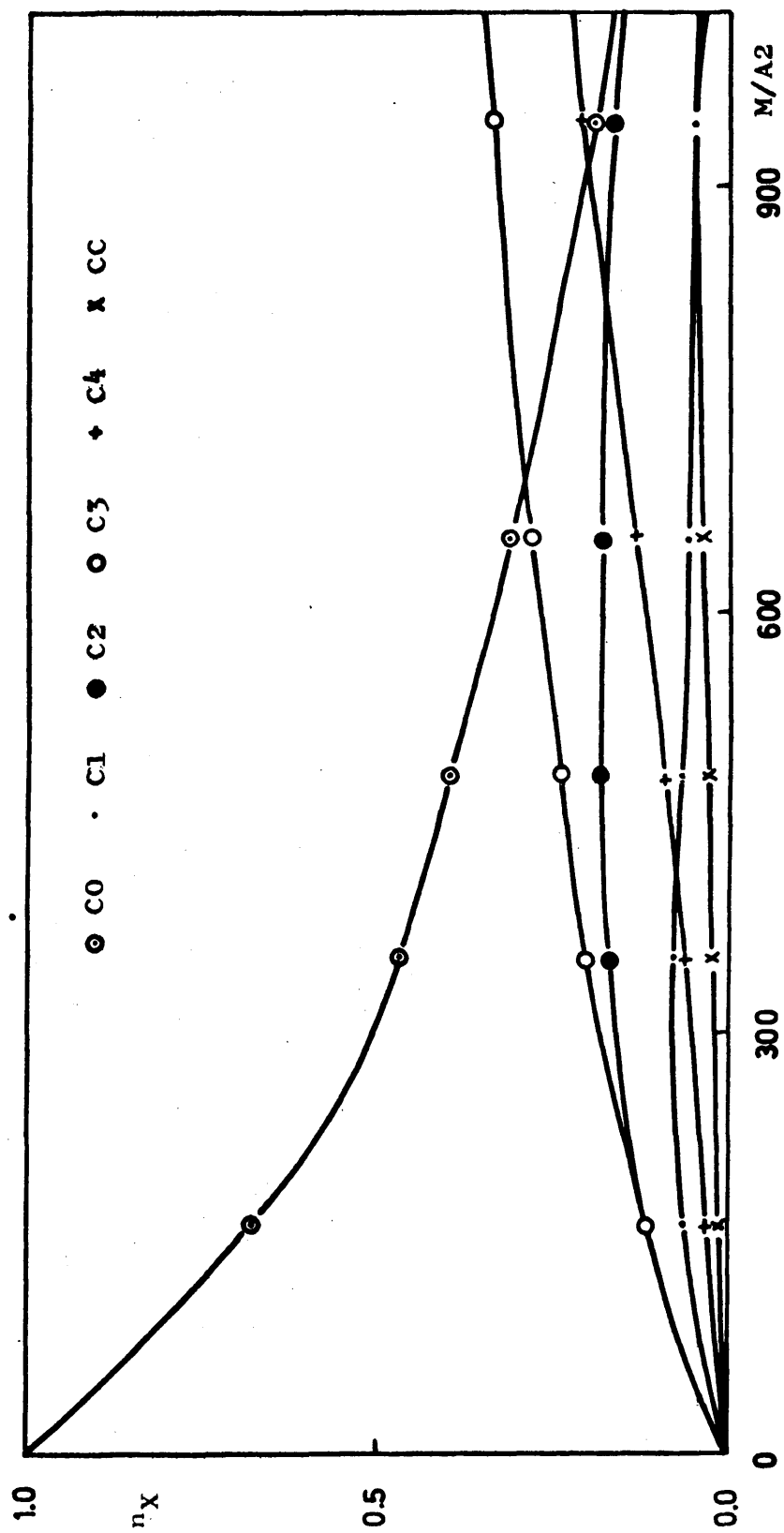


FIGURA 6.22

TEMPERATURA : 370 °C Rm1 : 0.42 Rm2 : 10.0

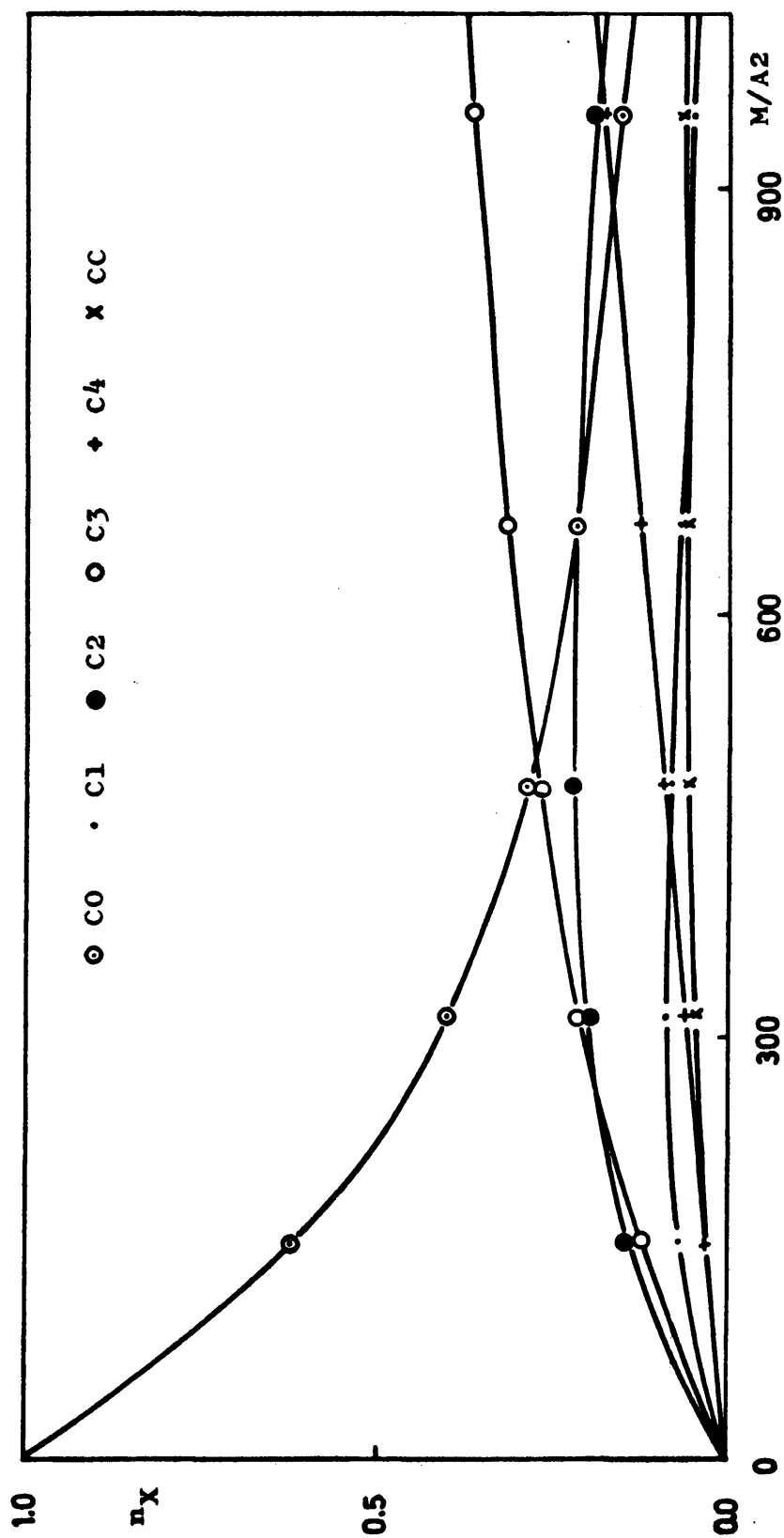


FIGURA 6.23

TEMPERATURA : 370 °C Rm1 : 0.84 Rm2 : 6.0

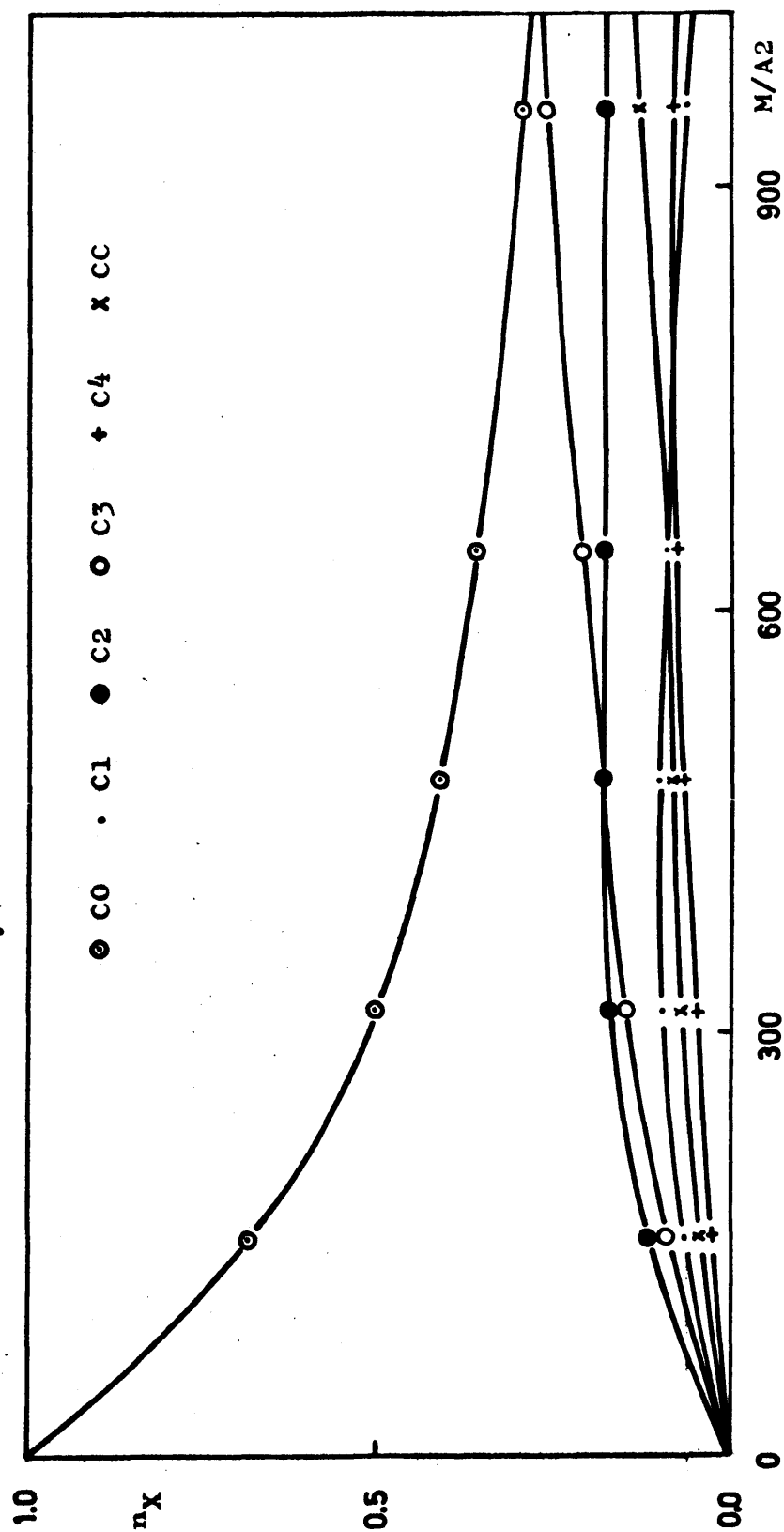


FIGURA 6.24

TEMPERATURA : 370 °C Rm1 : 0.42 Rm2 : 6.0

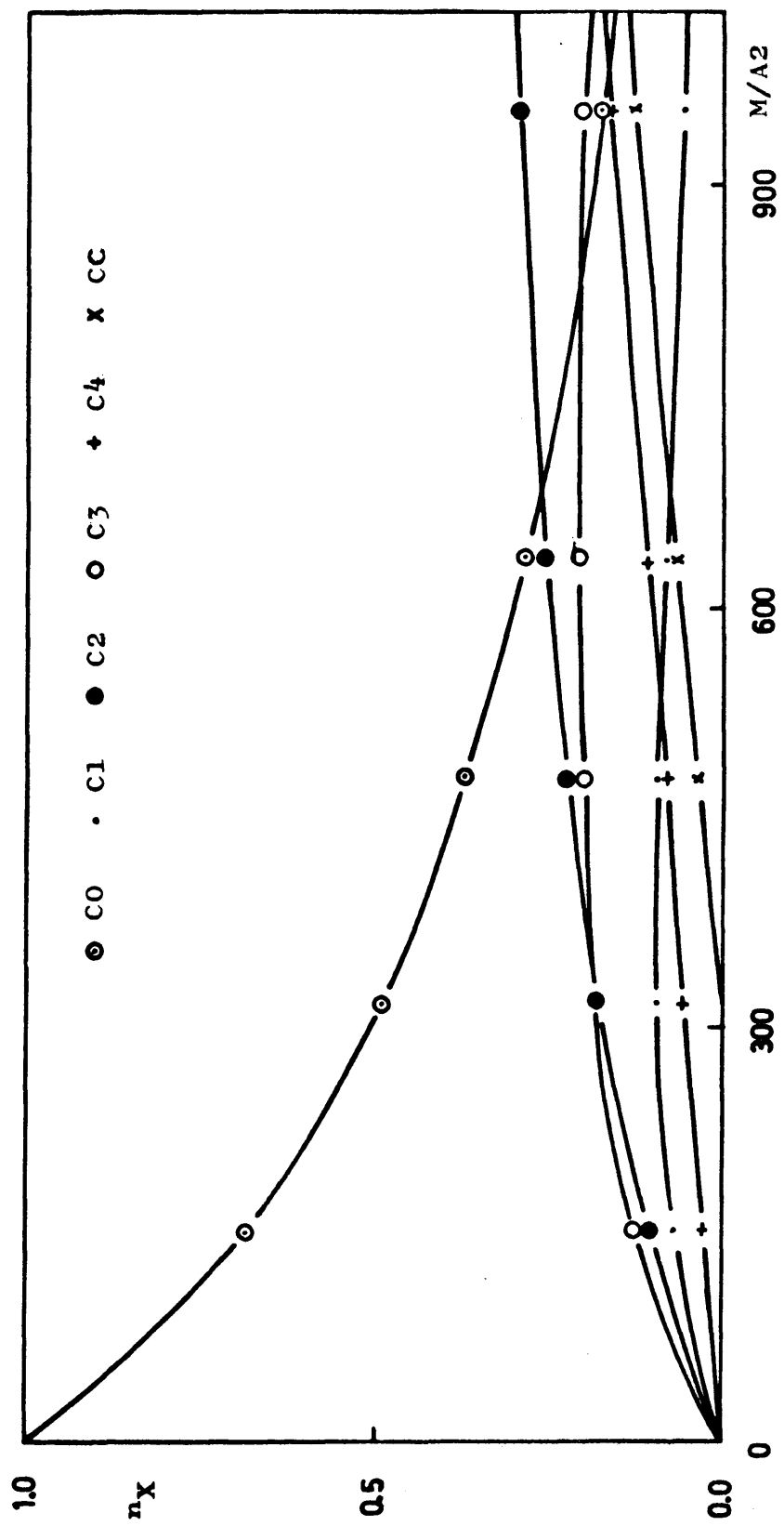


FIGURA 6.25

TEMPERATURA : 385 °C Rm1 : 0.84 Rm2 : 10.0

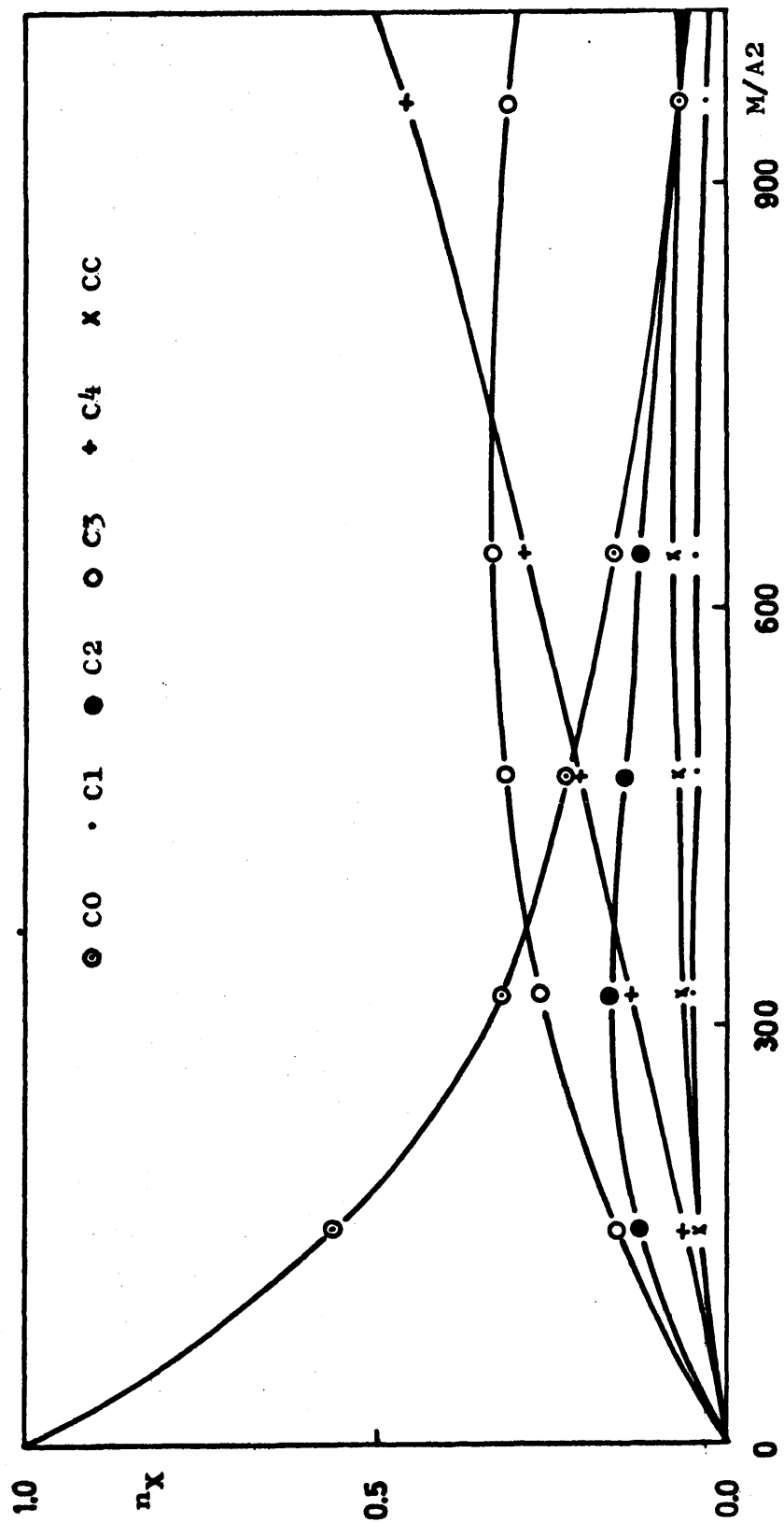


FIGURA 6.26

TEMPERATURA : 385 °C Rm1 : 0.42 Rm2 : 10.0

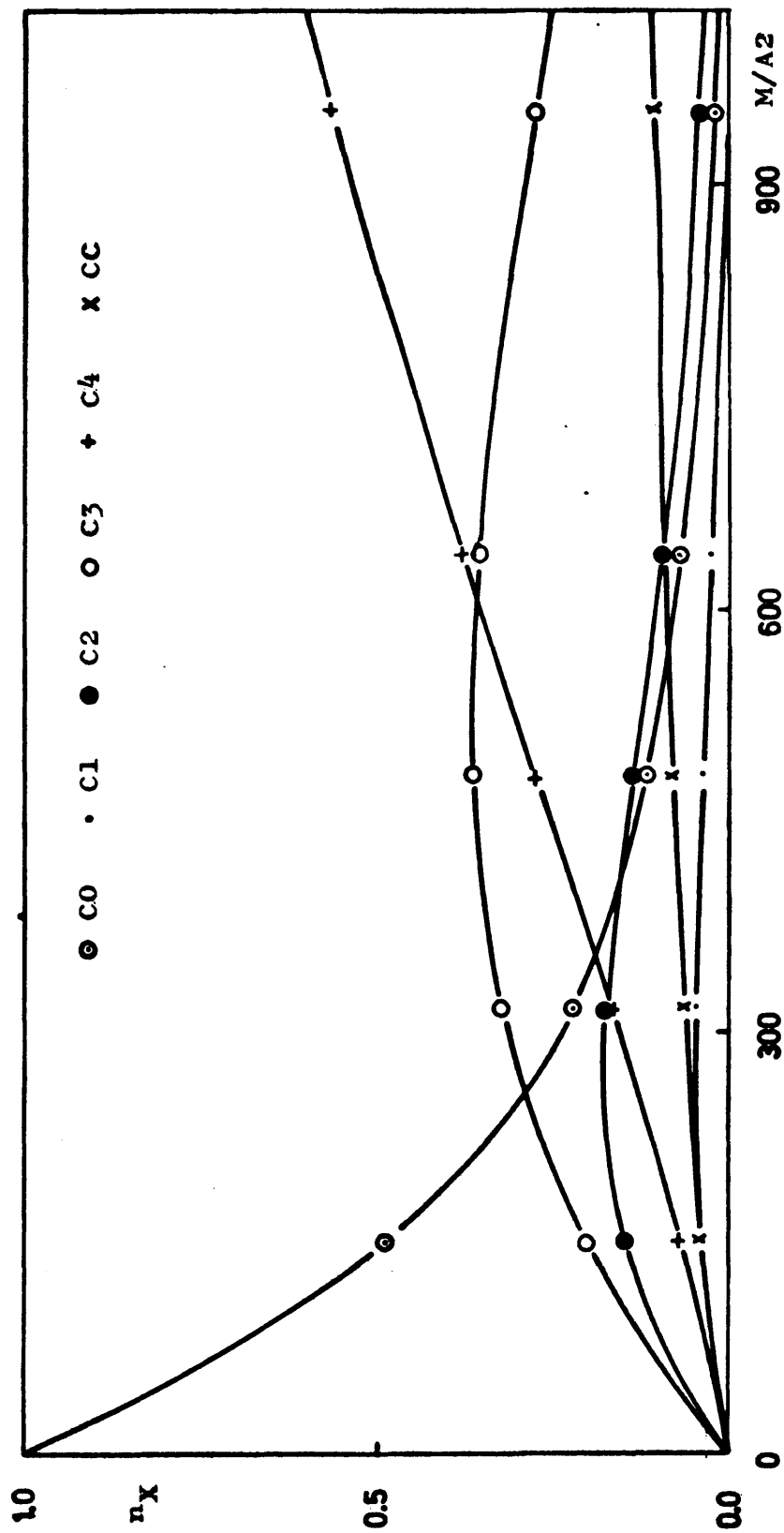


FIGURA 6.27

TEMPERATURA : 385 °C Pm1 : 00884 Pm2 : 6600

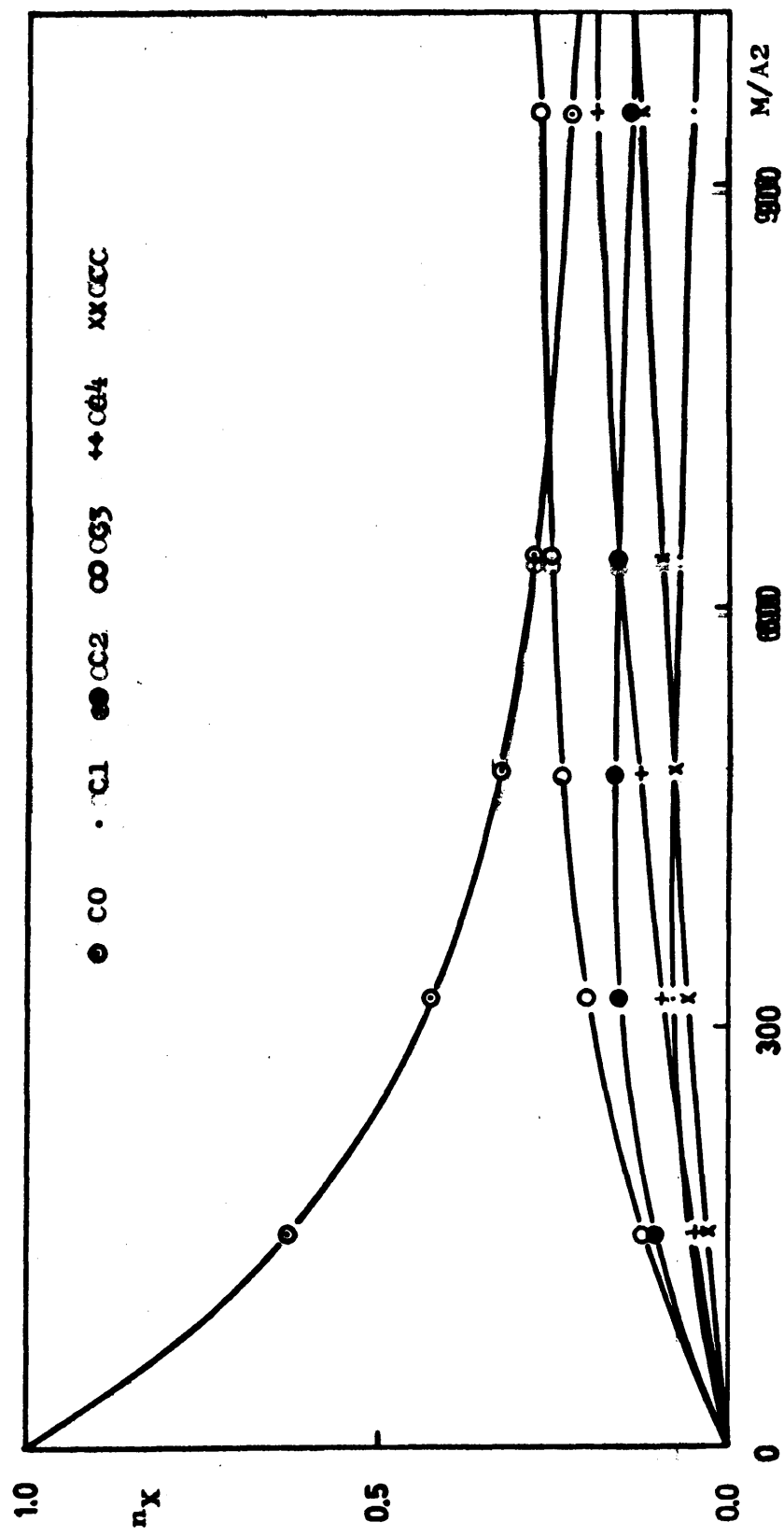


FIGURA 6.28

TEMPERATURA : 385 °C R_{m1} : 0.42 R_{m2} : 6.0

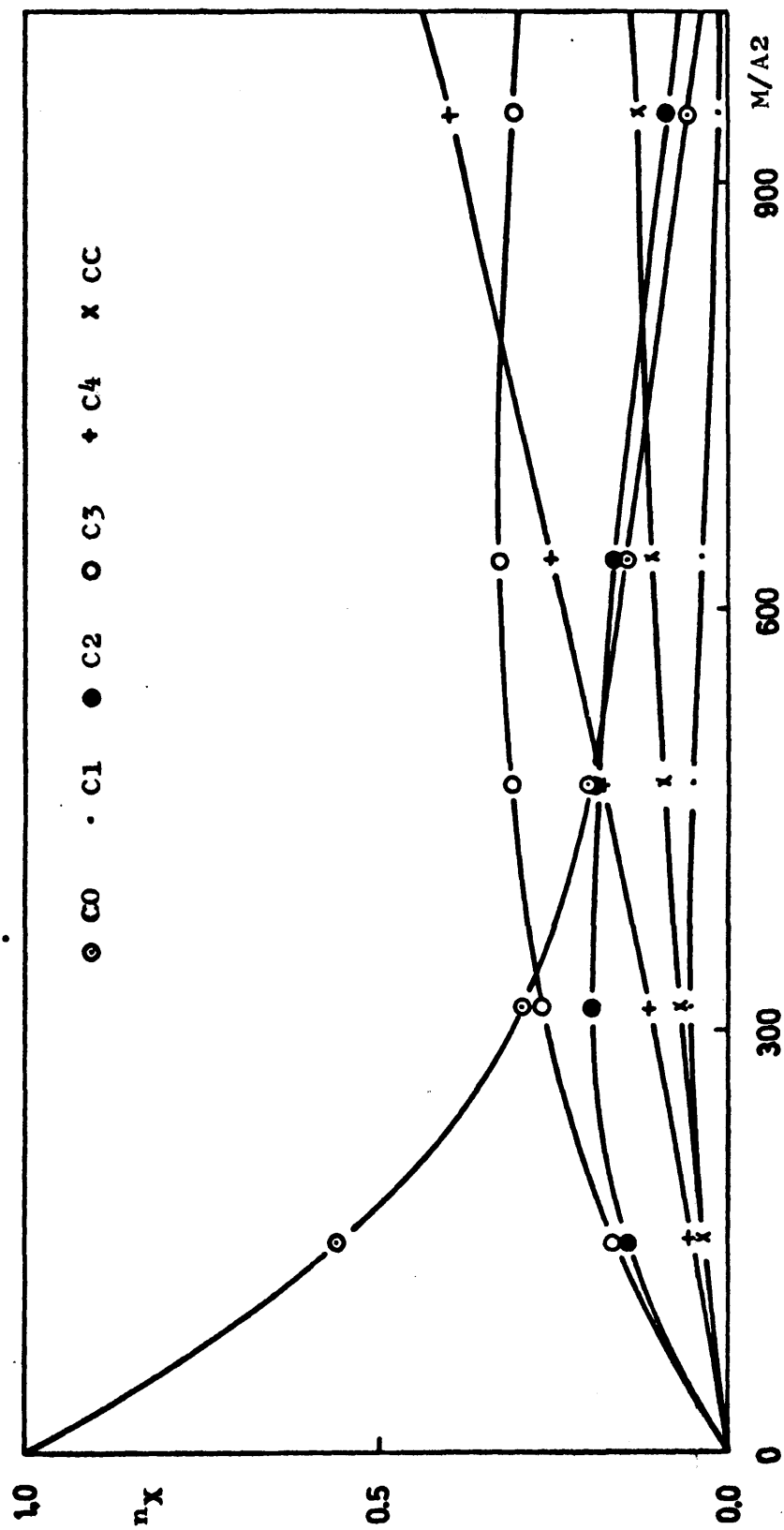


FIGURA 6.29

TEMPERATURA : 400 °C Rm1 : 0.84 Rm2 : 10.0

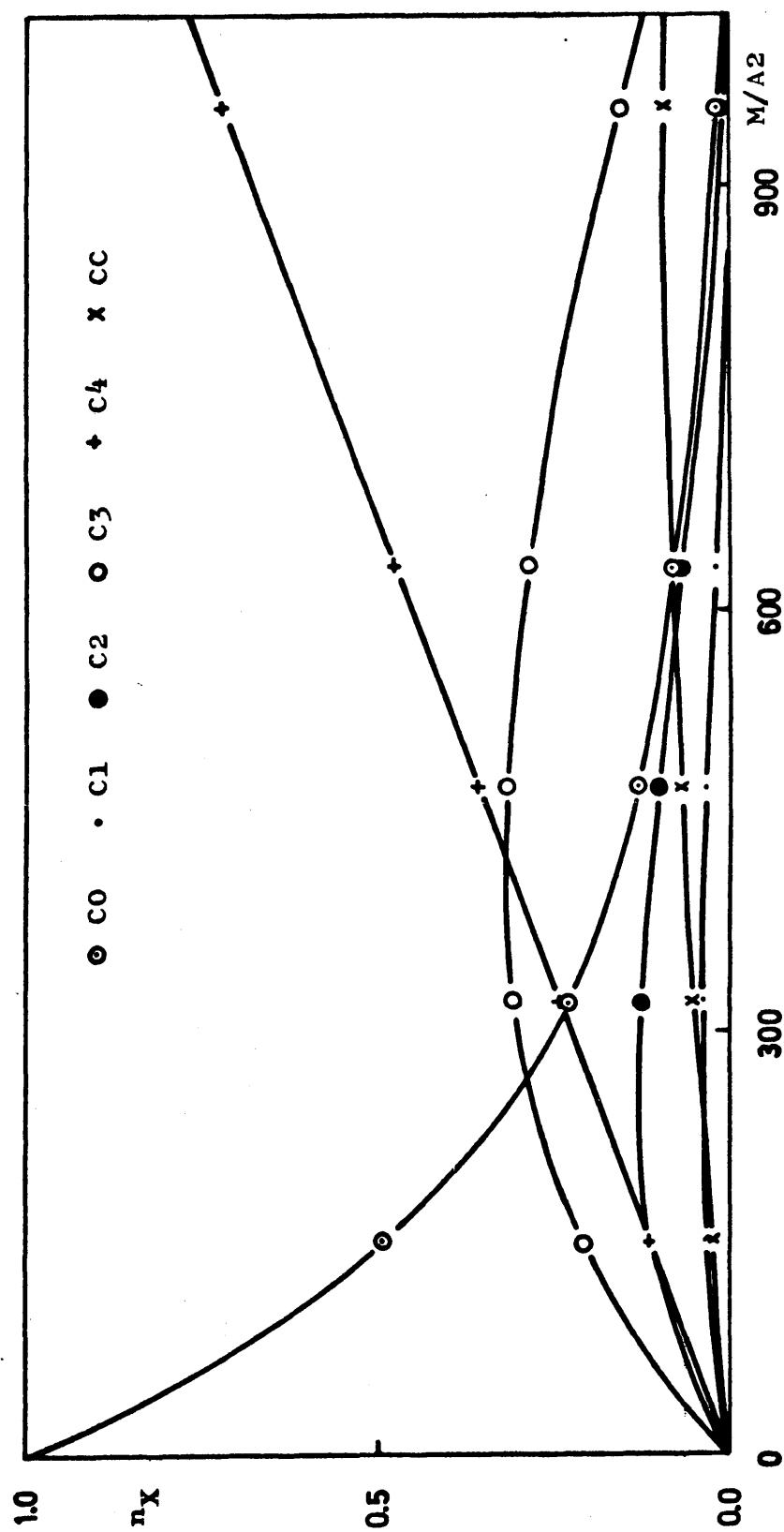


FIGURA 6.30

TEMPERATURA : 400 °C Rm1 : 0.42 Rm2 : 10.0

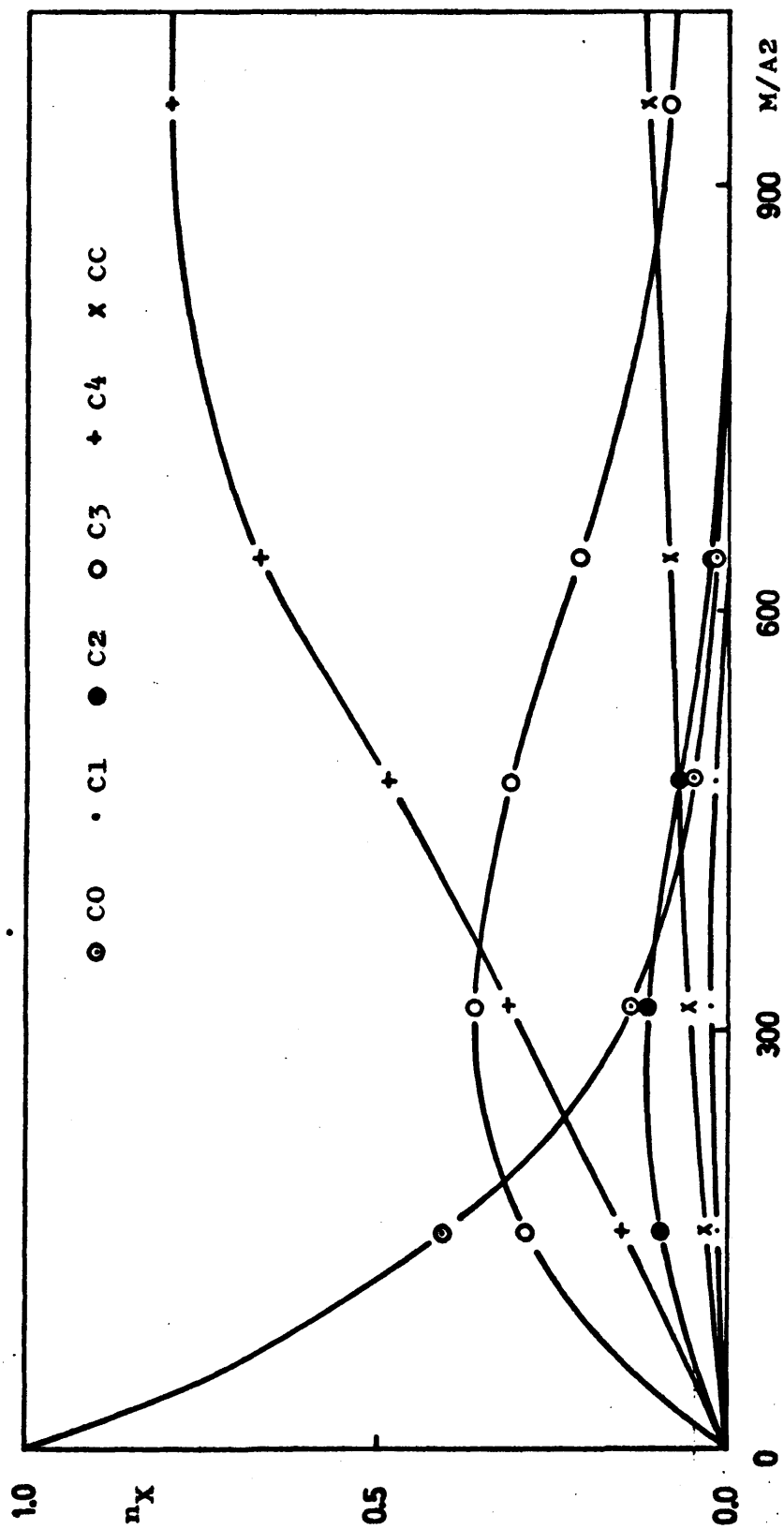


FIGURA 6.31

TEMPERATURA : 400 °C Rm1 : 0.84 Rm2 : 6.0

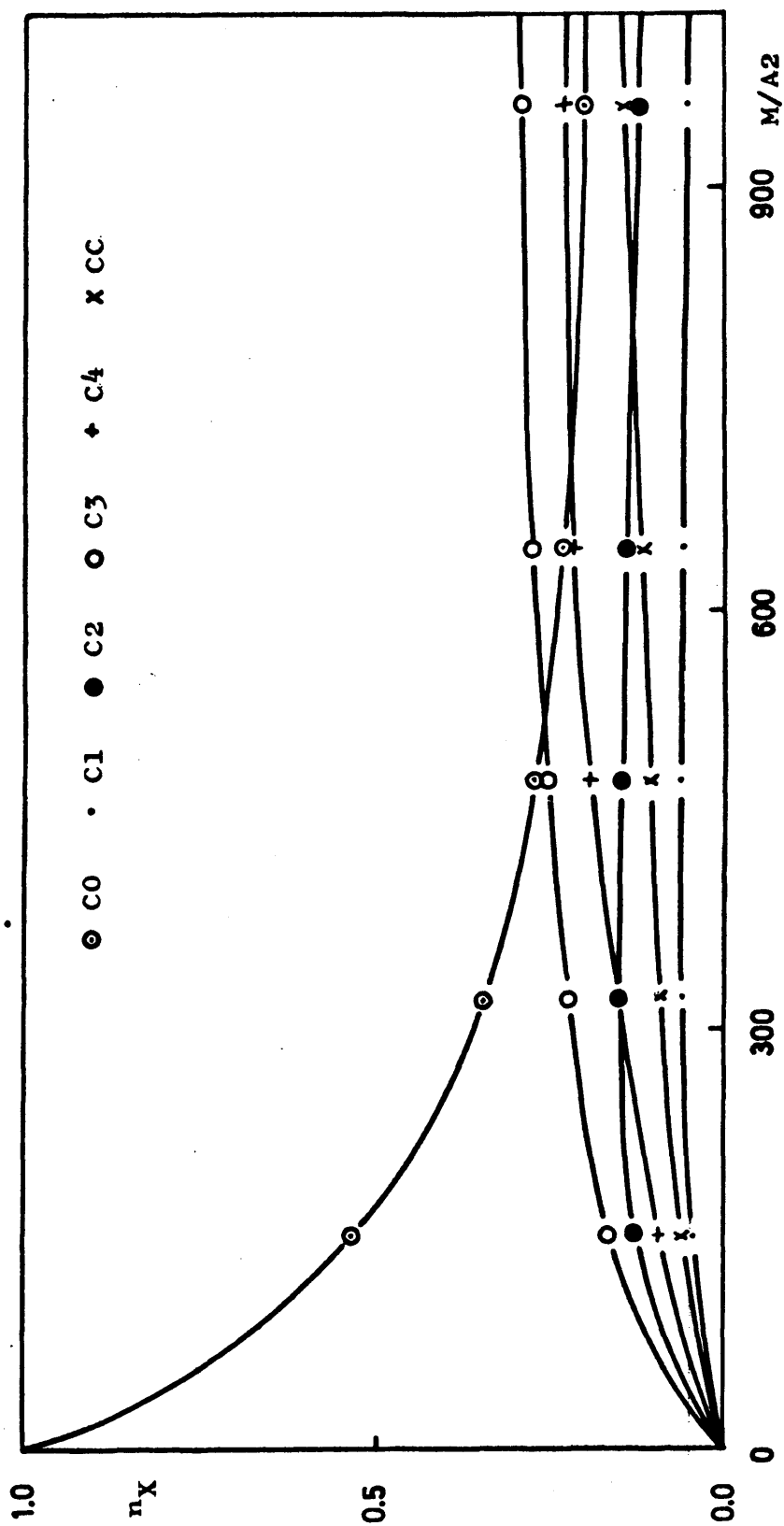


FIGURA 6.32

TEMPERATURA : 400 °C Rm1 : 0.42 Rm2 : 6.0

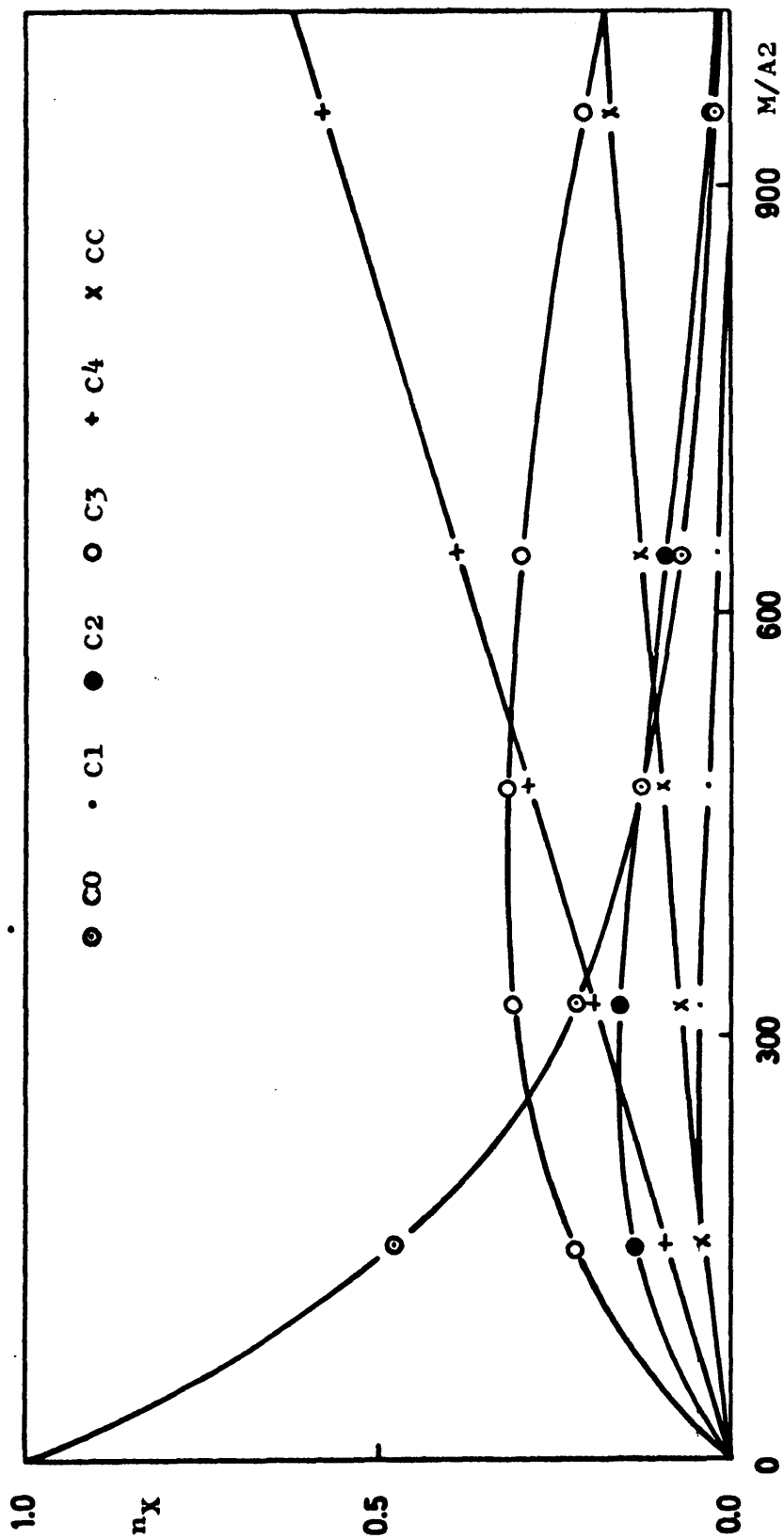


FIGURA 6.33

En ordenadas se representan los rendimientos de cada producto, n_x (moles gramo de producto x /mol gramo de metano alimentado).

De la observación de las curvas de distribución, se deduce la influencia ya esperada en cuanto a las relaciones molares R_{m1} y R_{m2} en el sentido de que la producción de clorometanos es mayor cuanto menor es la relación R_{m1} y mayor la R_{m2} .

En todos los casos la cantidad de metano no reaccionado disminuye continuamente al aumentar la razón M/A_2 y solo en la curva 6.31 parece llegarse a un equilibrio para un valor de M/A_2 próximo a 950, indicado por la parte horizontal que muestra la curva de aparición de tetracloruro de carbono.

Por otro lado, la forma de las curvas de distribución (figura 6.31) con los máximos que presentan las curvas correspondientes al cloroformo, cloruro de metileno y cloruro de metilo, atestiguan que se trata de reacciones que transcurren en serie (consecutivas) y el hecho de que en ningún experimento se haya detectado cloro libre entre los productos de reacción podría interpretarse en el sentido de que la cloración del hidrocarburo fuera mucho más rápida que la producción catalítica de cloro, paso éste último que controlaría la velocidad global del proceso de oxiclорación de metano.

Se ha comprobado además que en este proceso, la distribución de clorometanos resulta fija para

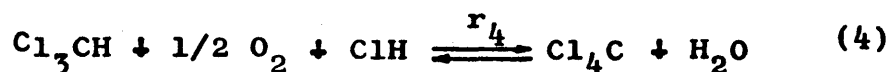
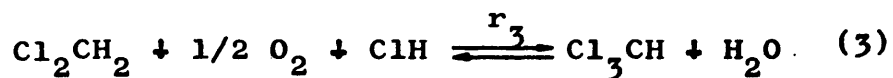
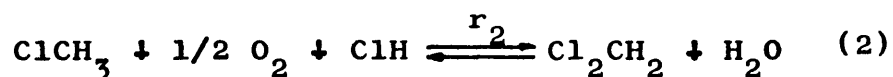
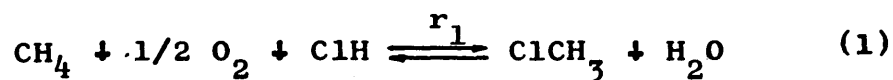
cada grado de cloración determinado (átomos gramo de clo ro que entran a formar parte de la composición media de los clorometanos obtenidos, x_{Cl}) independientemente de las condiciones en que se haya llevado a cabo cada experimento. Este hecho ha sido ya resaltado por diversos autores (25) (43 a) (83) y se visualiza en la representación de la figura 6.34. En ella se representa la fracción molar $n_{Cl_x C}$ de cada clorometano referida al total de los obtenidos frente al grado de cloración, x_{Cl} .

Podría interpretarse este hecho por la concurrencia simultánea de dos circunstancias :

1.- Que las constantes de velocidad de reacción para las reacciones de formación de los cuatro clorometanos sean del mismo orden de magnitud.

2.- Que la variación de estas constantes de velocidad con la temperatura sea tal que se mantengan inva-riables las relaciones entre ellas a todas las temperaturas, ya que estas relaciones en definitiva serán las que determinen el reparto constante de clorometanos.

A la vista de cuanto antecede parece lógico suponer que el mecanismo por el que transcurran las cuatro reacciones elementales de oxiclорación :



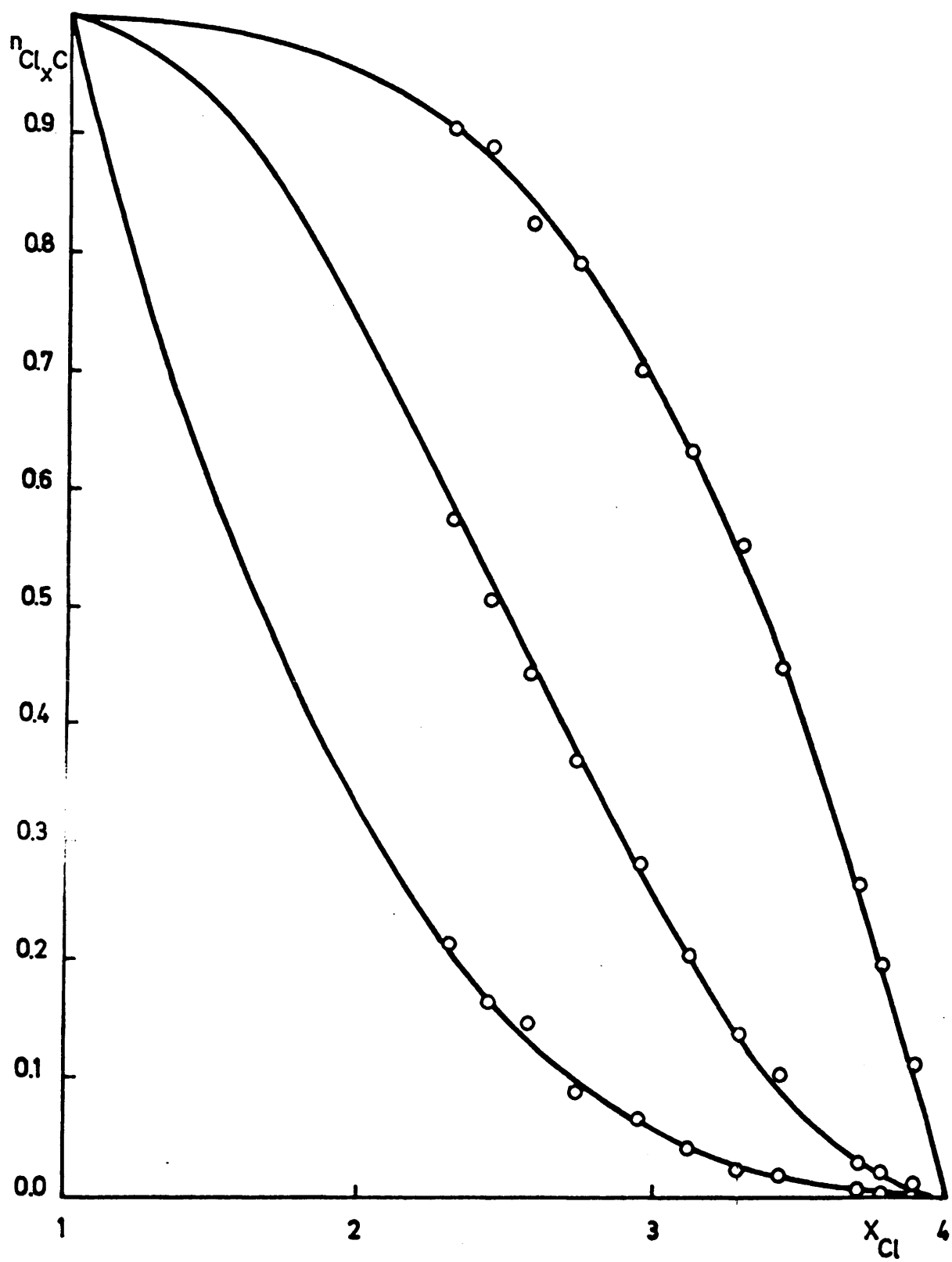
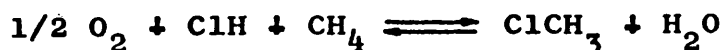
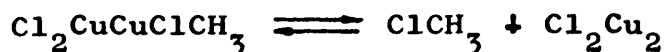
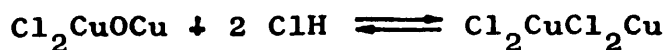
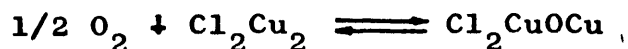


FIGURA 6.34

será el mismo, estando controladas todas las velocidades de reacción (r_1 , r_2 , r_3 y r_4) por la misma etapa física o química.

Para las cuatro reacciones elementales indicadas se ha propuesto el mismo mecanismo (M3) que se detalla a continuación para la primera de ellas :



A continuación se trata de comprobar la bondad del mecanismo propuesto para las cuatro reacciones elementales indicadas, deduciendo las ecuaciones y constantes de velocidad correspondientes.

b.- Etapas de transferencia de materia

Se han realizado cuatro experimentos de oxiclорación a la temperatura máxima de 400°C y en las condiciones que se resumen en la tabla 5.7. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 6.35, en la que se ha representado el rendimiento de metano (n_{CO}), cloruro de metilo (n_{Cl_1}), cloruro de metileno (n_{Cl_2}), cloroformo (n_{Cl_3}), tetracloruro de carbono (n_{Cl_4}) y dióxido de carbono (n_{CC}), frente al caudal total de gases (n_T) que atraviesa el le-

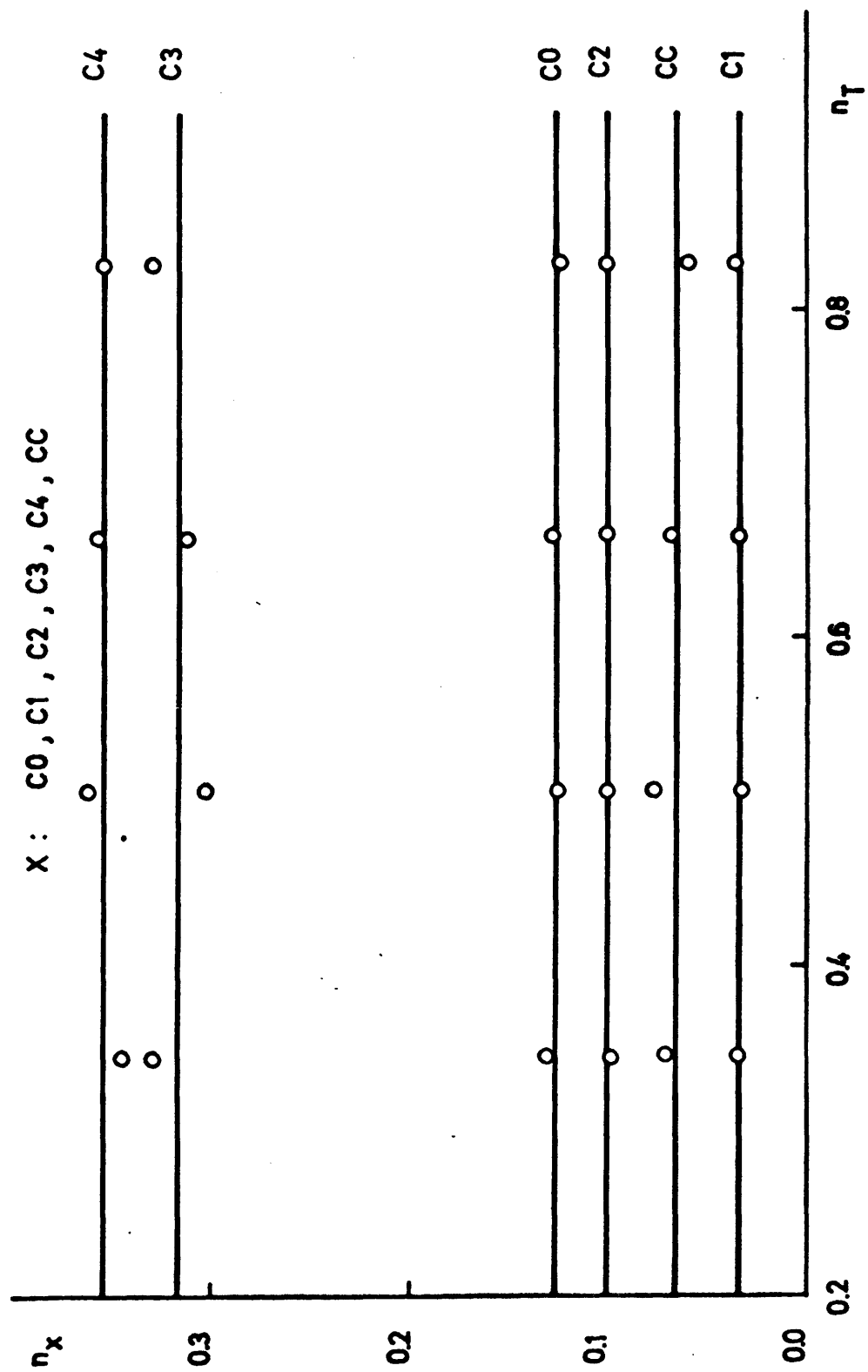


FIGURA 6.35

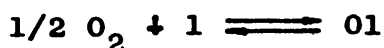
cho catalítico.

Por las mismas razones expuestas en el apartado 6.2.2 c, de las curvas obtenidas se deduce que dentro del error experimental, las etapas de transferencia de materia (1,7) se pueden considerar como no controlantes de ninguna de las velocidades de las cuatro reacciones elementales.

Por otro lado, dado que el catalizador utilizado ha sido el mismo que el empleado en el estudio cinético de la obtención de cloro a partir de cloruro de hidrógeno, se pueden ya suponer como etapas no controlantes, las de difusión de reaccionantes y productos (2 y 6) por el interior de los poros del catalizador.

c.- Etapas químicas.

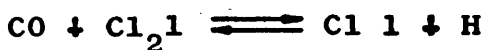
Por las mismas consideraciones del apartado 6.2.2 d, el mecanismo M3 propuesto anteriormente puede expresarse concretamente para la reacción elemental 1, por las cuatro etapas siguientes :



siendo :



H : ClH



W : H₂O



CO : CH₄



Cl : ClCH₃

El "centro activo", 1, representará pues a la especie química Cl_2Cu_2 (cloruro cuproso bimolecular).

La deducción de las ecuaciones de velocidad correspondientes, según cual de las etapas controle la reacción elemental, se detalla en el apéndice 9.5, por lo que no se insistirá sobre ellas aquí. Con las mismas simplificaciones indicadas para el caso de la obtención de cloro a partir de cloruro de hidrógeno, se han linearizado como allí se indica, y los resultados se presentan en las figuras 6.36 a 6.47.

Se obtuvieron resultados satisfactorios con el caso nº 1 de la tabla 9.12 que corresponde a la hipótesis de reacción reversible controlada por la reacción elemental de adsorción de oxígeno, con la suposición de que el mayor término del denominador de la ecuación de velocidad de reacción es la unidad.

Por ser éste el mecanismo que se ajusta a los datos experimentales, se indica a continuación la forma de la ecuación de velocidad resultante y la forma de los grupos de variables G1 y G2 representados en las figuras 6.36 a 6.47 resultado de la linearización efectuada.

Ecuación de velocidad para la reacción elemental 1 con el mecanismo propuesto, suponiendo a la adsorción de oxígeno como etapa controlante :

$$r_1 = \frac{k_1 L (P_{O_2}^{0.5} - (1/K) P_{Cl} P_W / P_{CO} P_H)}{(1 + b_{Cl} P_{Cl} + (b_{Cl}/K_{s3}) P_{Cl} P_H / P_{CO} + (b_{O_2}/K) P_{Cl} P_W / P_{CO} P_H)}$$

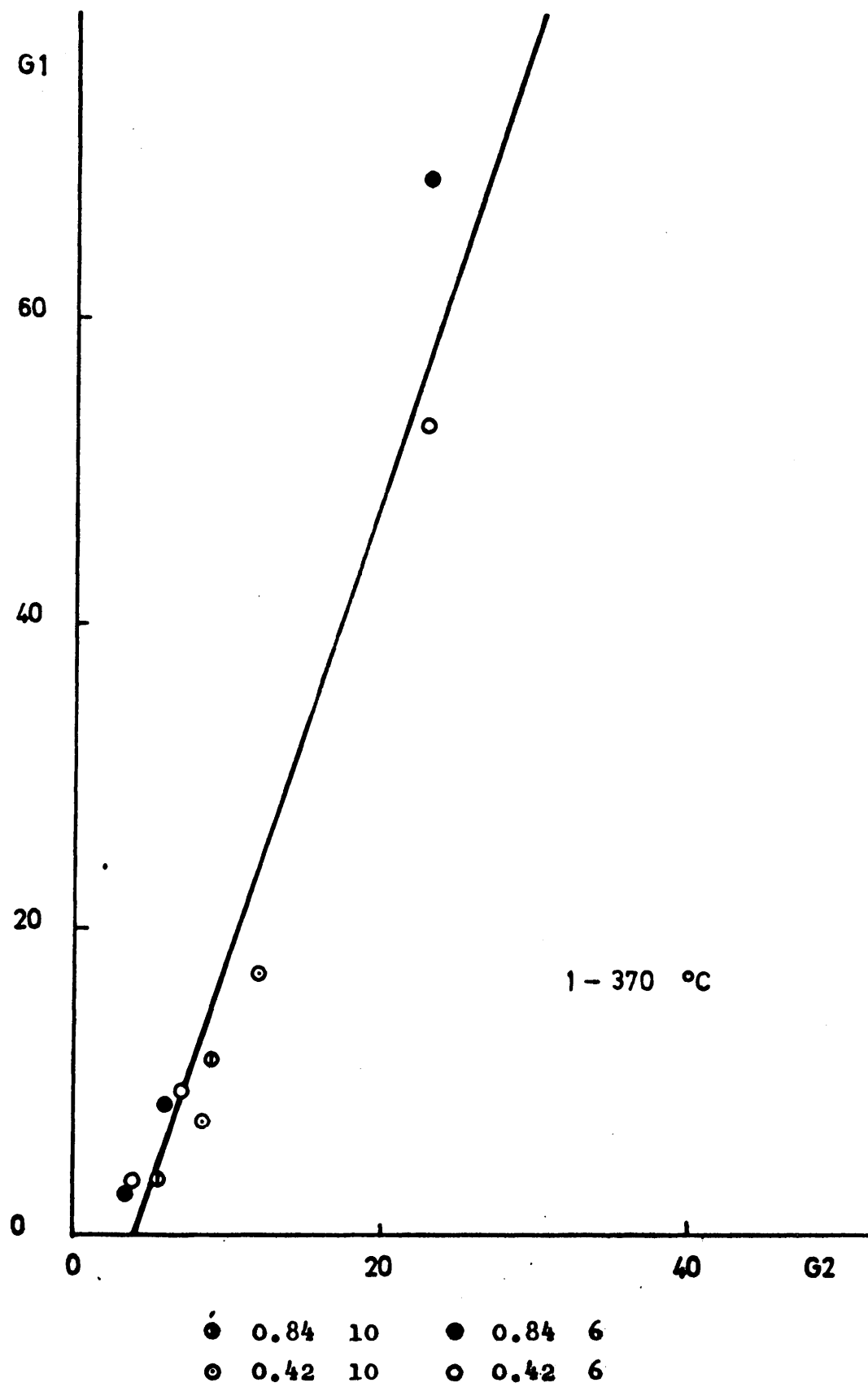


FIGURA 6.36

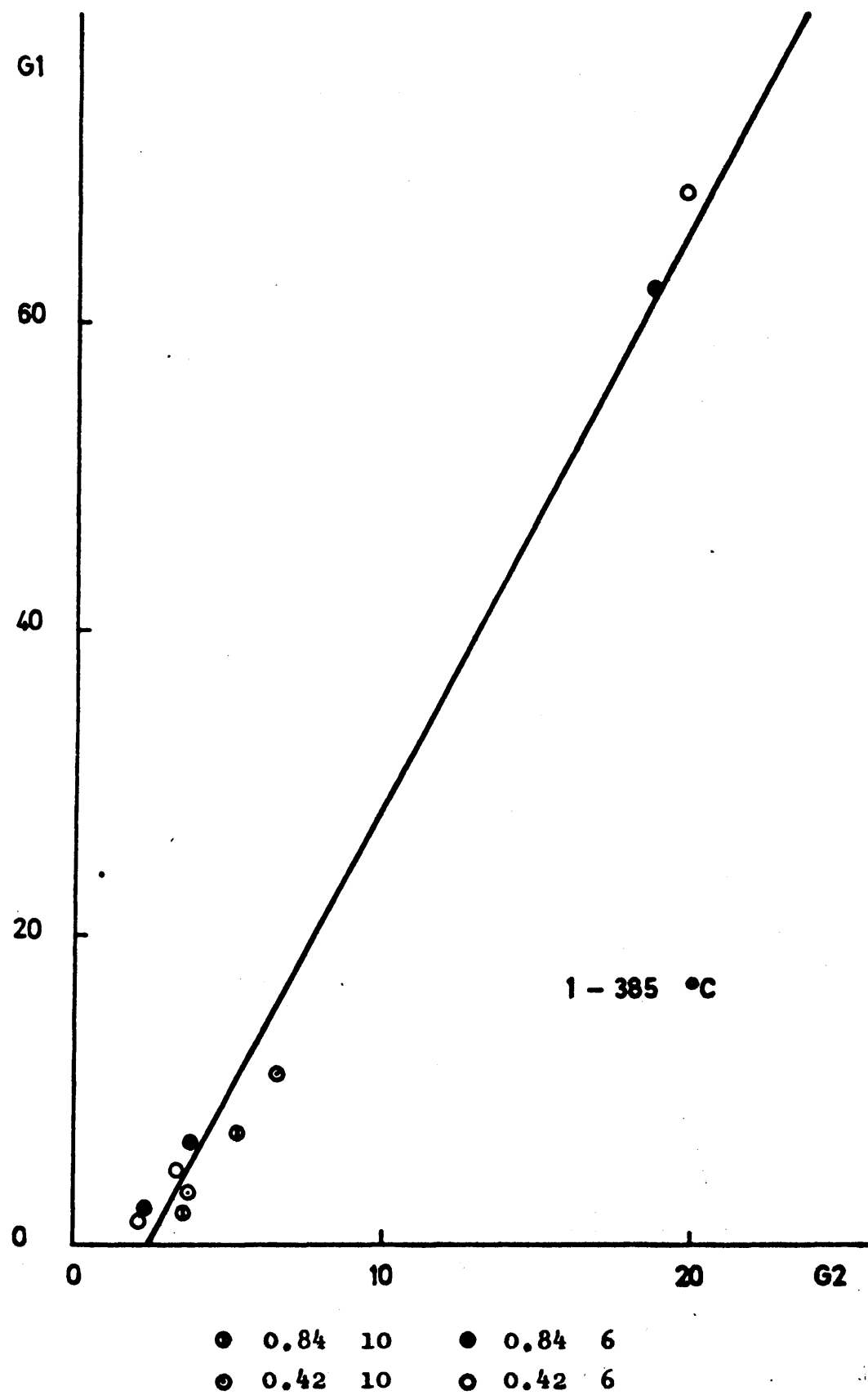
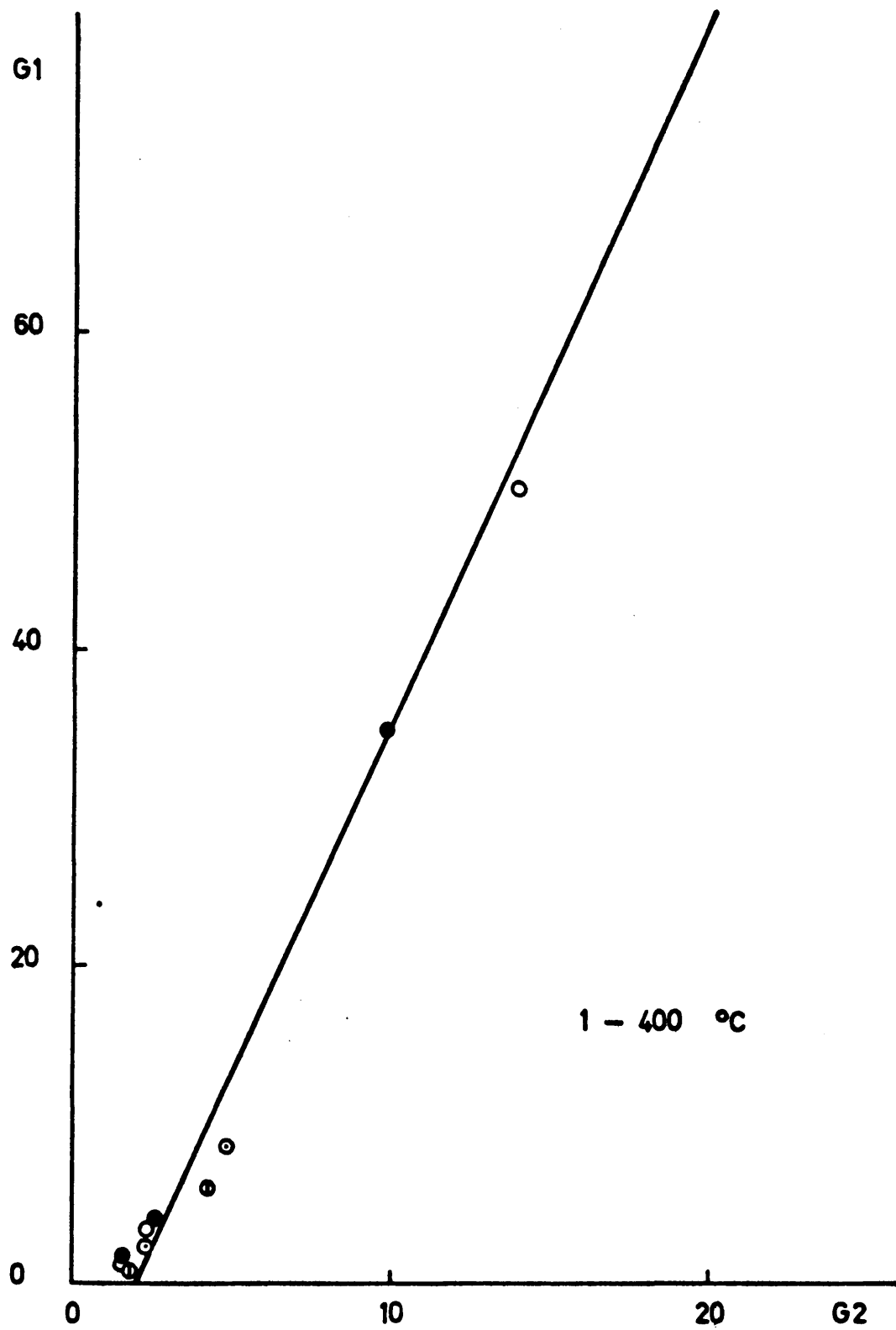
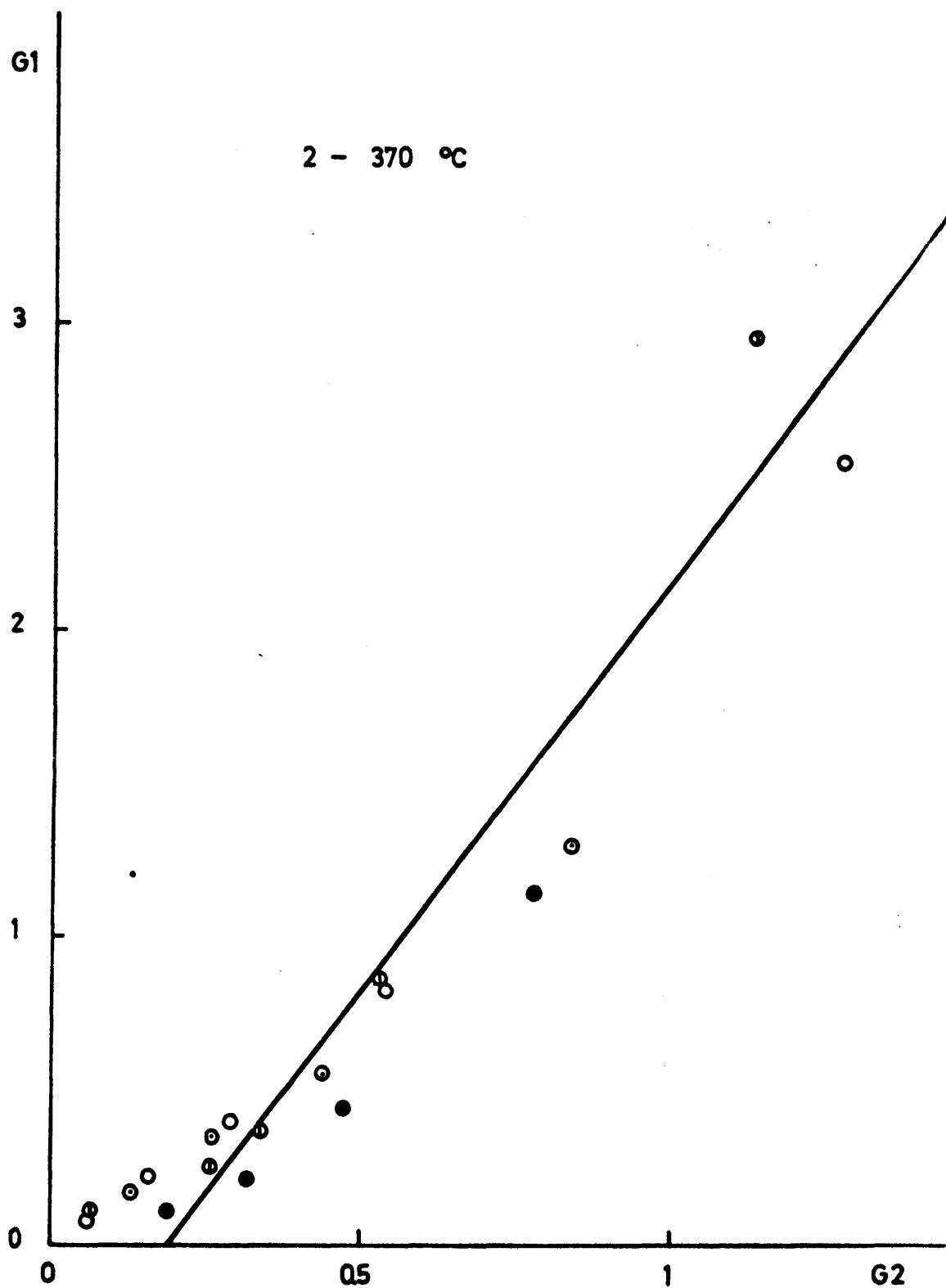


FIGURA 6.37



● 0.84 10	● 0.84 6
○ 0.42 10	○ 0.42 6

FIGURA 6.38



● 0.84 10	● 0.84 6
○ 0.42 10	○ 0.42 6

FIGURA 6.39

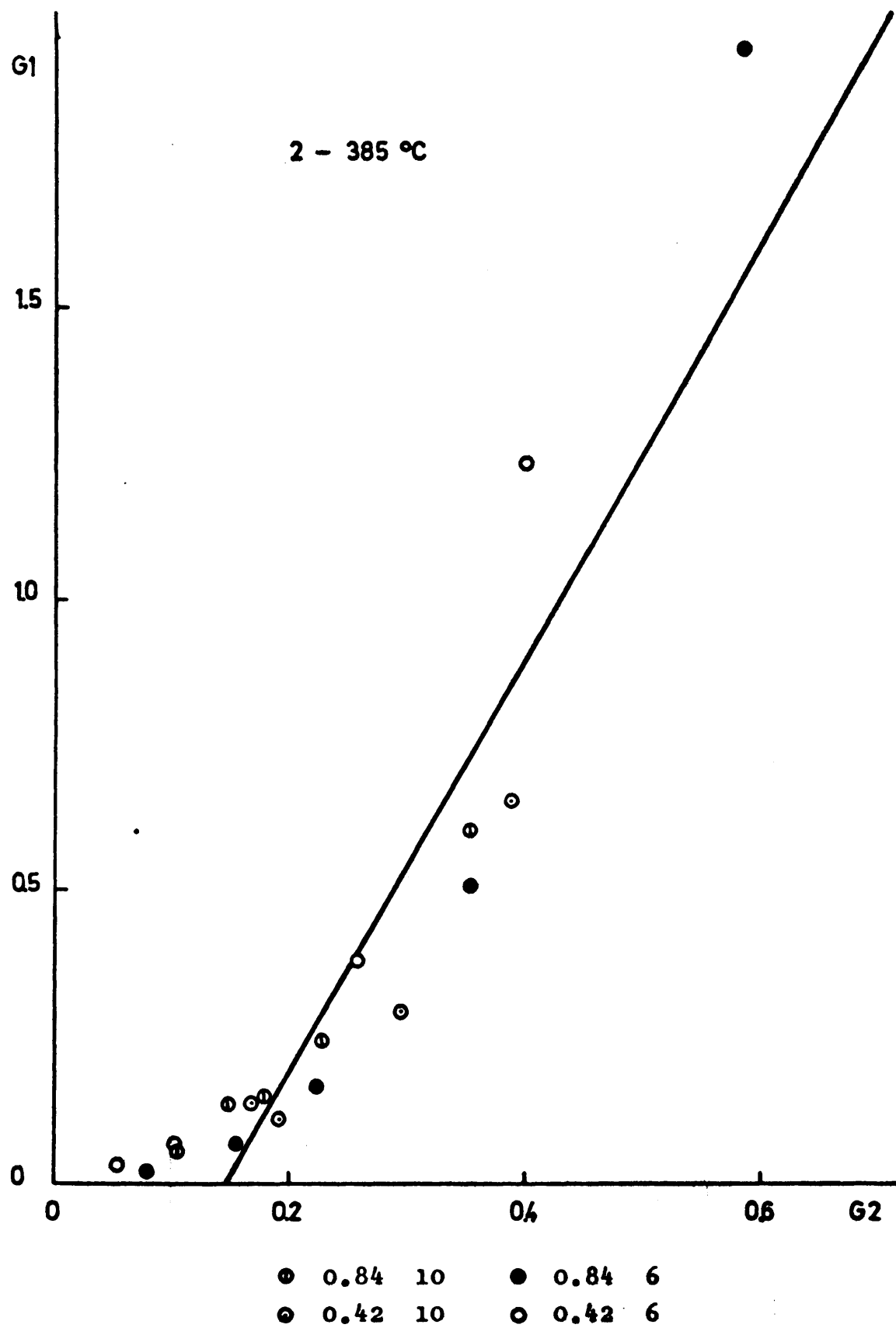


FIGURA 6.40

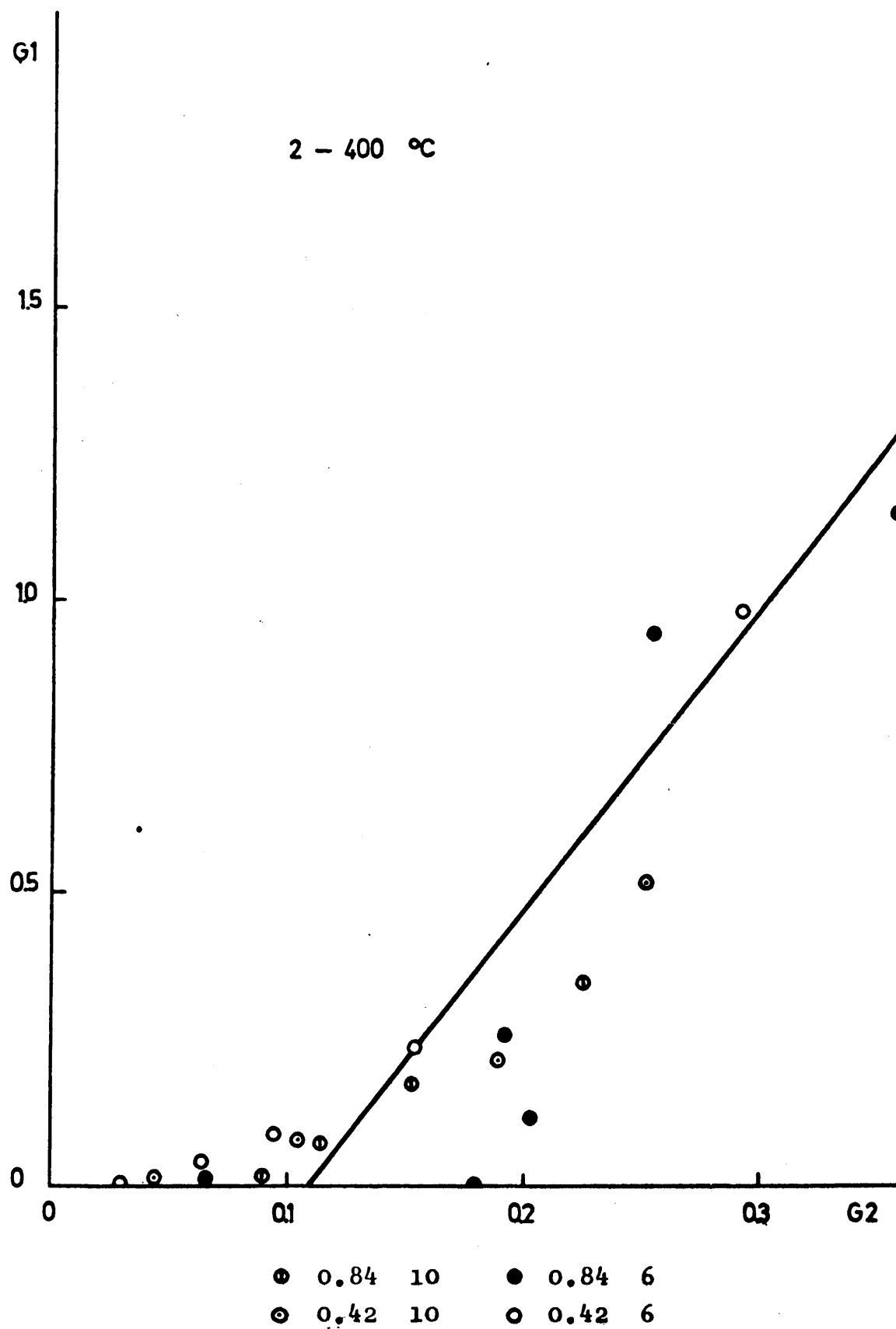
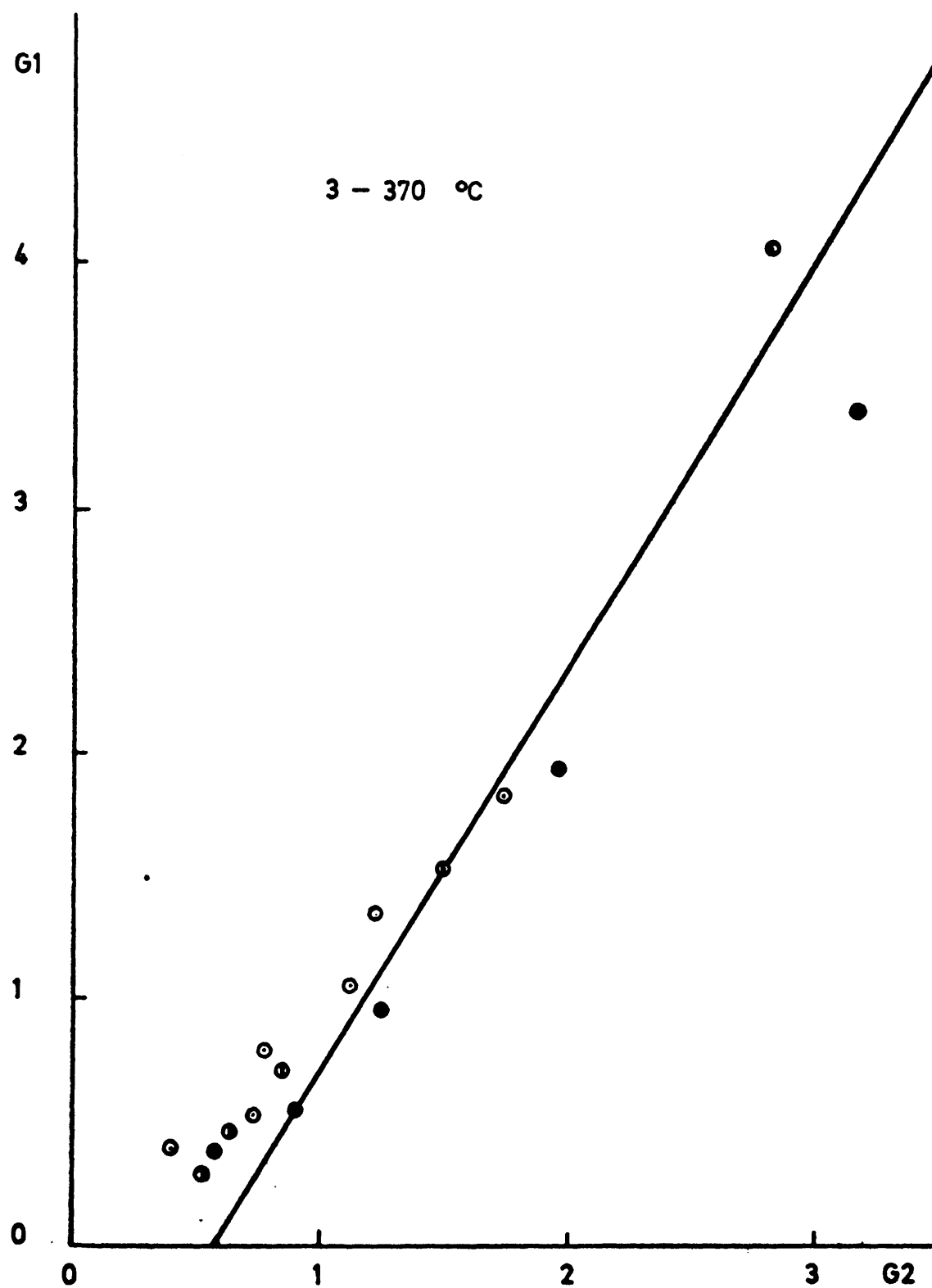


FIGURA 6.41



● 0.84 10 ● 0.84 6
 ○ 0.42 10 ○ 0.42 6

FIGURA 6.42

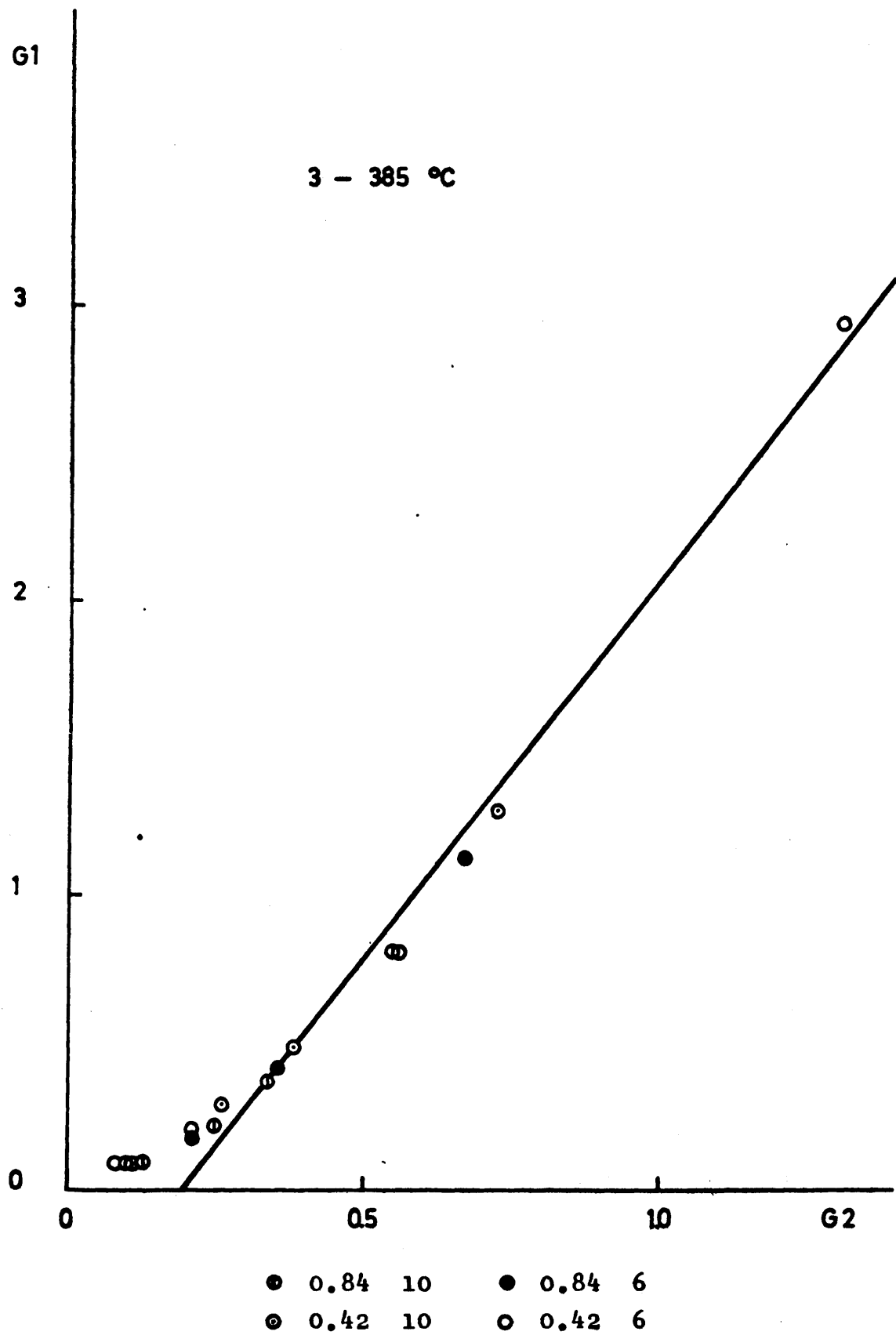
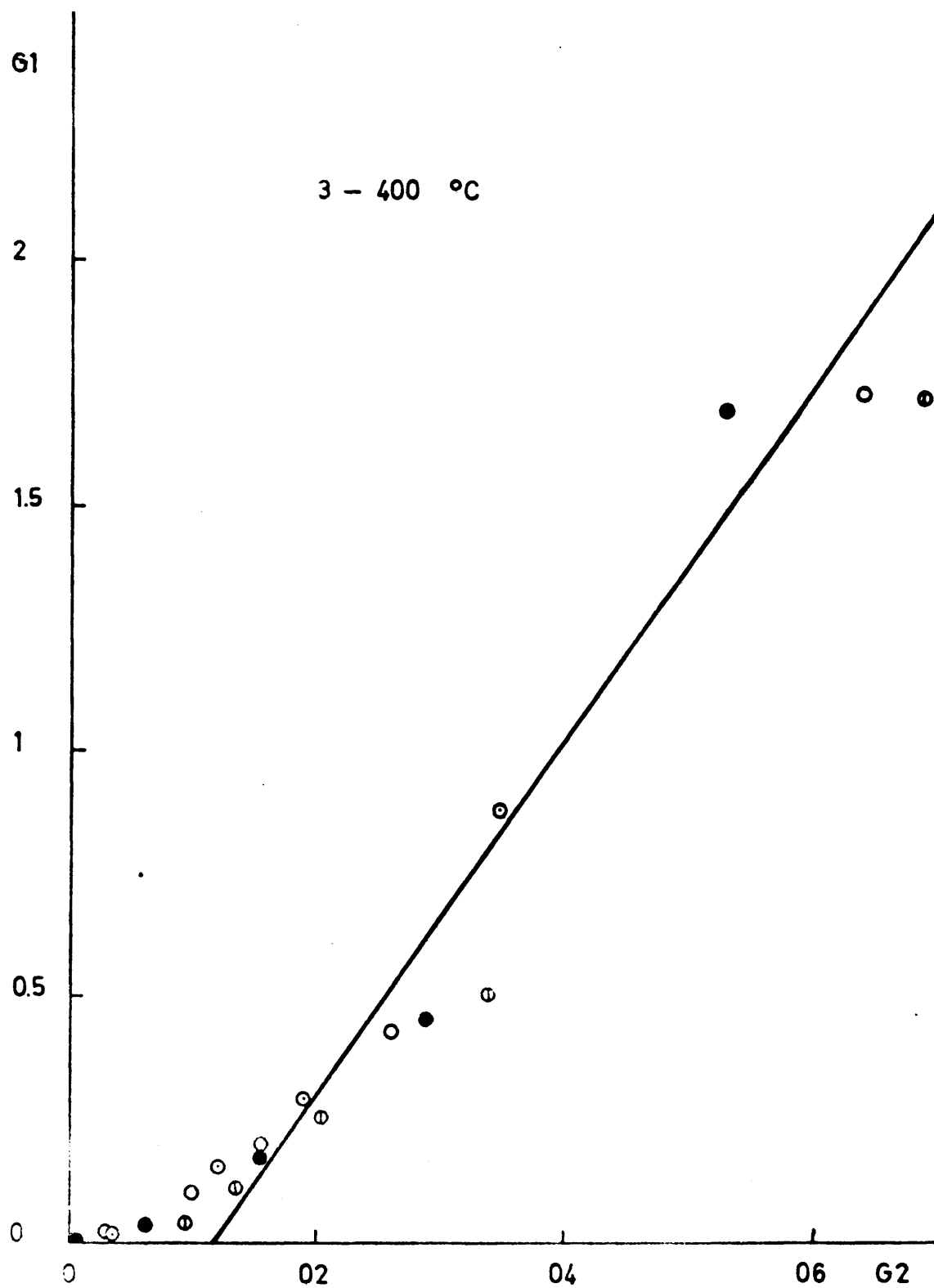
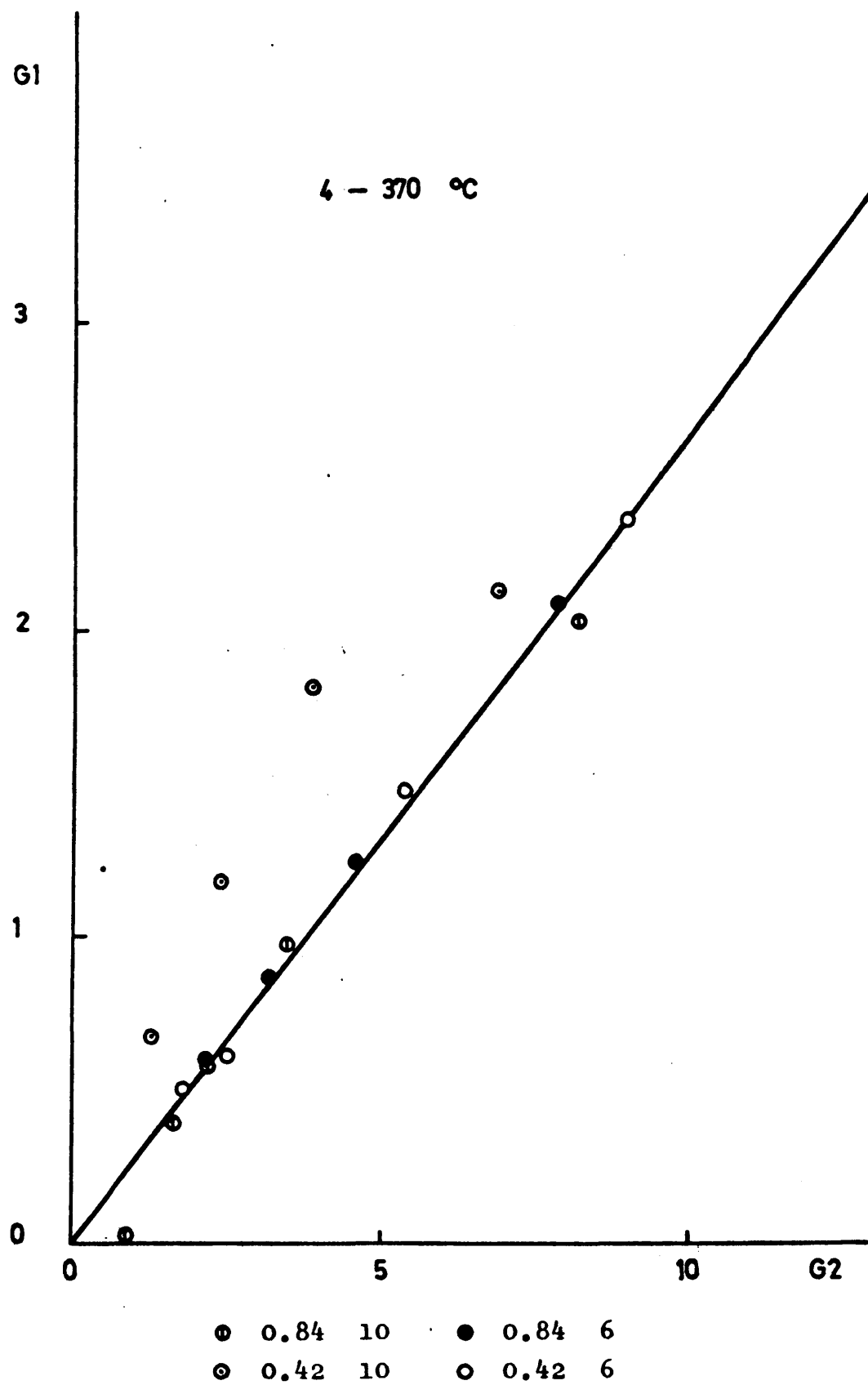


FIGURA 6.43



● 0.84 10 ● 0.84 6
 ○ 0.42 10 ○ 0.42 6

FIGURA 6.44



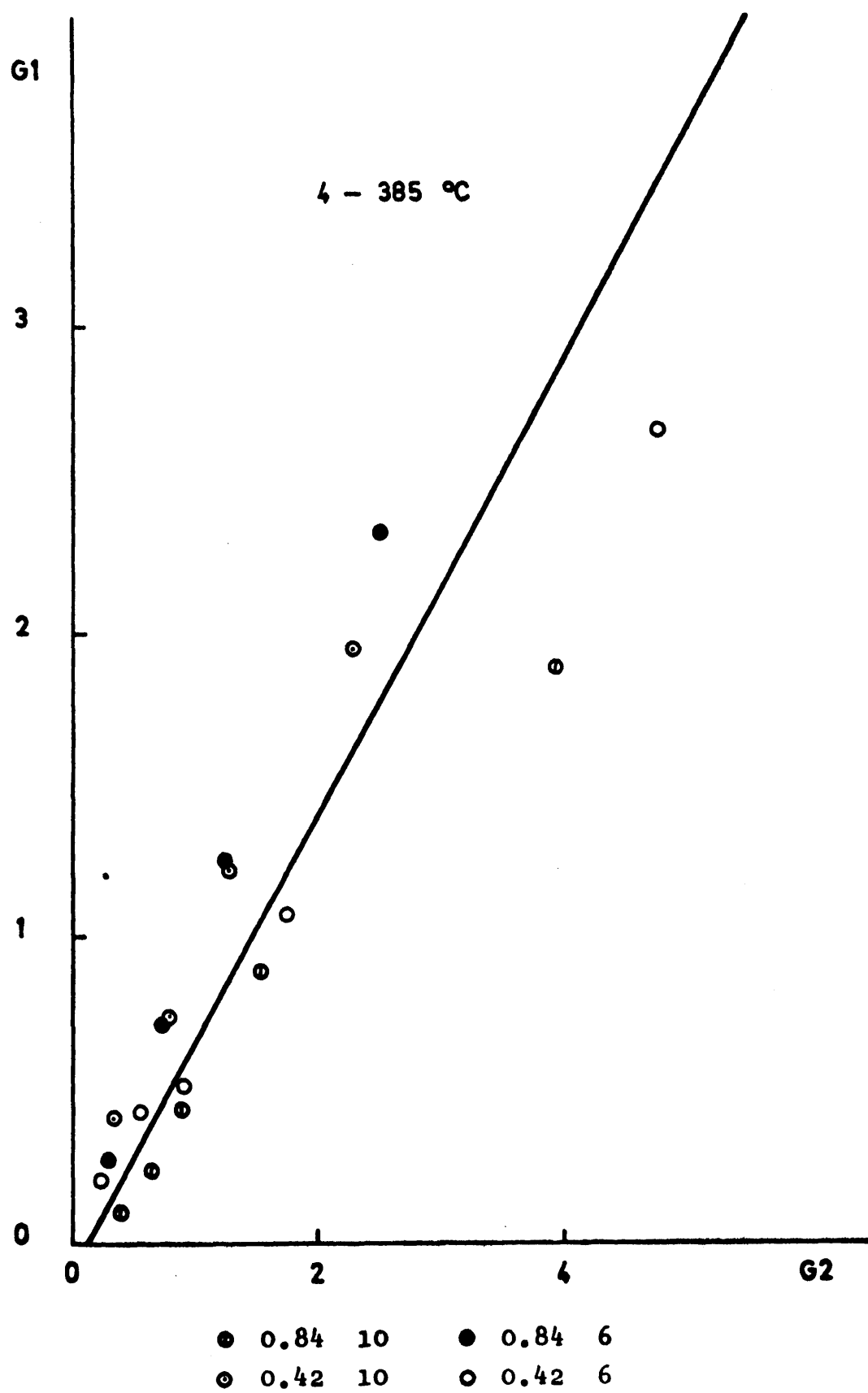
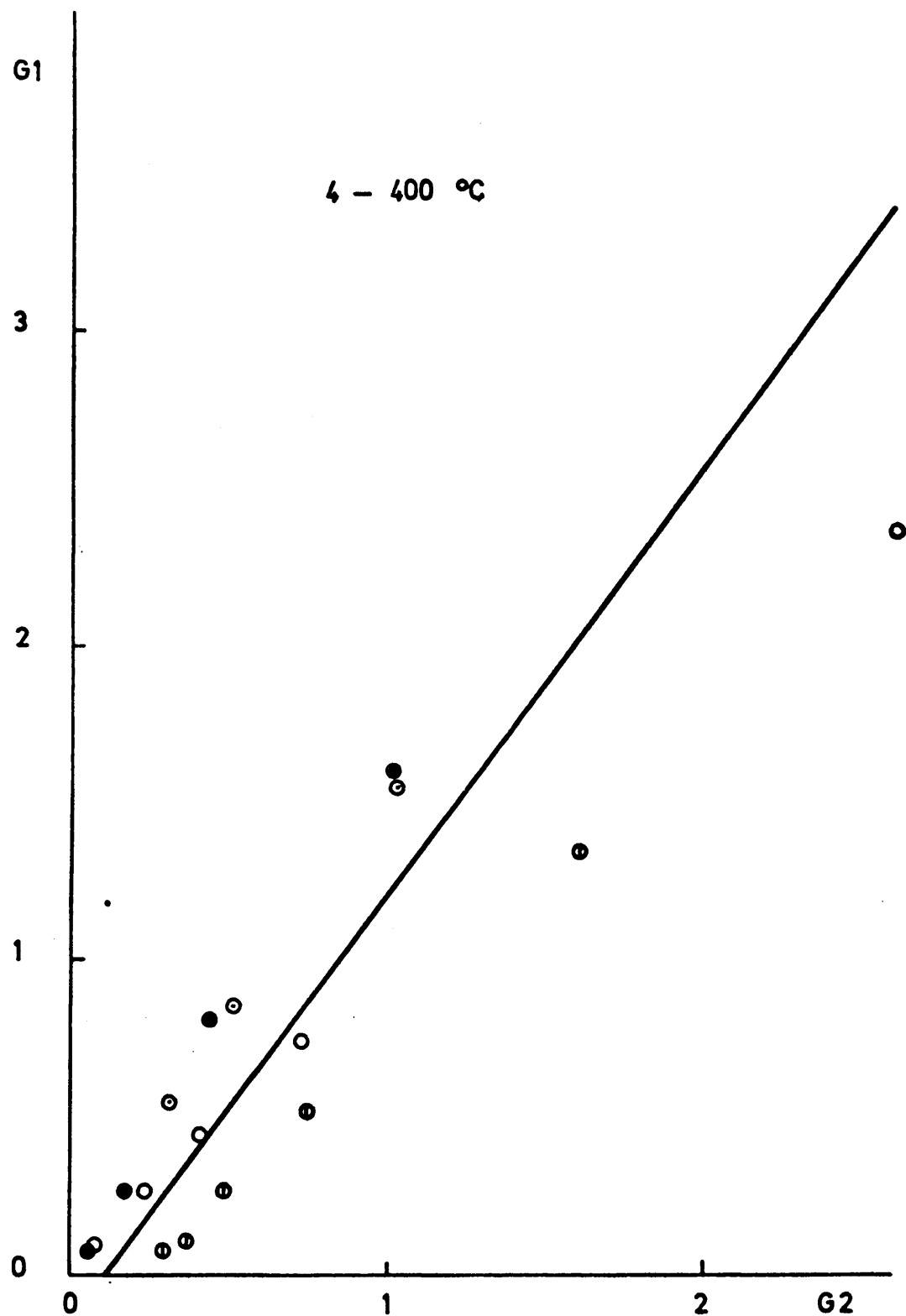


FIGURA 6, 46



○ 0.84 10	● 0.84 6
○ 0.42 10	○ 0.42 6

FIGURA 6.47

Por ser la unidad el mayor término del denominador, la ecuación queda :

$$r_1 = k_1 L P_{O_2}^{0.5} - \frac{k_1 L}{K} \frac{P_{Cl} P_W}{P_{CO} P_H}$$

Transponiendo términos :

$$\frac{r_1 P_{CO} P_H}{P_{Cl} P_W} = K_1 \frac{P_{O_2}^{0.5} P_{CO} P_H}{P_{Cl} P_W} - K_2$$

Siendo :

$$G1 = \frac{r_1 P_{CO} P_H}{P_{Cl} P_W} \quad y \quad G2 = \frac{P_{O_2}^{0.5} P_{CO} P_H}{P_{Cl} P_W} \quad (i)$$

$$K_1 = k_1 L \quad y \quad K_2 = \frac{k_1 L}{K}$$

Puesto que se supone el mismo mecanismo para las tres reacciones elementales restantes, los grupos G1 y G2 para las mismas resultan ser :

- Reacción elemental 2 : oxícloración de cloruro de metilo a cloruro de metileno :

$$G1 = \frac{r_2 P_{Cl} P_H}{P_{C2} P_W} \quad y \quad G2 = \frac{P_{O_2}^{0.5} P_{Cl} P_H}{P_{C2} P_W} \quad (ii)$$

- Reacción elemental 3 : oxícloración de cloruro de metileno a cloroformo :

$$G1 = \frac{r_3^P C_2^P H}{P_{C_3} P_W} \quad y \quad G2 = \frac{P_{O_2}^{0.5} P_{C_2}^P H}{P_{C_3} P_W} \quad (iii)$$

- Reacción elemental 4 : oxiclорación de cloroformo a tetracloruro de carbono :

$$G1 = \frac{r_4^P C_3^P H}{P_{C_4} P_W} \quad y \quad G2 = \frac{P_{O_2}^{0.5} P_{C_3}^P H}{P_{C_4} P_W} \quad (iv)$$

El grupo de variables G1 se ha representado siempre en ordenadas y el G2 en abscisas. Las figuras 6.36 a 6.38 corresponden a la reacción elemental 1, las 6.39 a 6.41 a la reacción elemental 2, las 6.42 a 6.44 a la reacción elemental 3 y las 6.45 a 6.47 a la reacción elemental 4.

Las velocidades netas de desaparición de metano y de formación de los clorometanos tienen por expresión :

$$-\frac{d n_{CO}}{d M/A_2} = r_1$$

$$\frac{d n_{C1}}{d M/A_2} = r_1 - r_2$$

$$\frac{d n_{C2}}{d M/A_2} = r_2 - r_3$$

$$\frac{d n_{C3}}{d M/A_2} = r_3 - r_4$$

$$\frac{d n_{C4}}{d M/A2} = r_4$$

pudiendo evaluarse a partir de las pendientes de las respectivas curvas de distribución. Con ellas y sucesivamente con la ecuación anterior o posterior pueden calcularse los valores de las velocidades de las reacciones elementales r_1 , r_2 , r_3 y r_4 para cada valor prefijado de $M/A2$.

Ajustadas por mínimos cuadrados las ecuaciones de las rectas de las figuras 6.36 a 6.47, ultimamente citadas, se deducen las pendientes y ordenadas en el origen, es decir, los valores de las constantes que se indican en la tabla 6.2, para las tres temperaturas de experimentación.

TABLA 6.2

t (°C)	370	385	400
K11 . (10 ³)	5.927	7.589	8.238
K12 . (10 ³)	1.976	1.607	1.399
K21 . (10 ³)	5.117	7.406	8.171
K22 . (10 ³)	1.362	1.016	0.748
K31 . (10 ³)	2.935	4.952	6.225
K32 . (10 ³)	1.027	0.742	0.491
K41 . (10 ³)	0.931	2.004	3.178
K42 . (10 ³)	0.231	0.203	0.172

De acuerdo con lo previsto, el orden de magnitud de las constantes deducidas por este procedimiento es similar. Por otro lado, el ajuste alcanzado en la linearización de las ecuaciones de velocidad correspondientes confirma la bondad de los mecanismos propuestos para las reacciones elementales consecutivas implicadas en el proceso global de oxiclорación de metano.

La comprobación del mecanismo propuesto para las cuatro reacciones elementales, se ha efectuado con un programa de cálculo en lenguaje FORTRAN IV, que ha permitido la linearización conjunta de las respectivas ecuaciones de velocidad. La concordancia lograda en los valores de las constantes correspondientes a las ecuaciones de velocidad r_2 y r_3 , calculadas alternativamente a partir de r_1 y r_4 demuestra cualitativamente la validez de las mismas.

Se ha preparado así mismo un programa de cálculo para la integración simultánea de las cuatro ecuaciones de velocidad por un método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden.

Pese a los numerosos ajustes que sobre las constantes de velocidad se han efectuado por el procedimiento de evaluación ponderada de los datos experimentales utilizados para el cálculo de las mismas, empleado con éxito en el estudio cinético de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro, no se ha conseguido aún la reproducción total de los resultados experimentales

con la precisión que sería de desear.

Se atribuye tal circunstancia a los siguientes hechos :

- La interacción simultánea de las ocho constantes de velocidad, en la integración de las ecuaciones correspondientes a las cuatro reacciones elementales, impide la modificación independiente de una de ellas sin alterar el resultado de las restantes ecuaciones en las que no interviene.

- Pequeñas modificaciones, incluso menores del 10 por ciento, en el valor de una de las ocho constantes empleadas como parámetros en el programa de integración, se ha comprobado que tienen drásticos efectos en el valor de los resultados obtenidos.

Se ha elaborado un nuevo programa basado en el procedimiento de integración simultánea ya indicado, que por un método variacional de generación interna de las constantes de velocidad a partir de los valores calculados, evitará los problemas de ajuste planteados.

Habida cuenta de la dificultad, que en el momento de redactar esta memoria, se encontraba en el Centro de Cálculo, para procesar este nuevo programa variacional, no se informa aquí de los valores definitivos de las ocho constantes a que han de conducir las deducidas de las figuras 6.36 a 6.47 y que permitirán la reproducción de los datos experimentales con una precisión que se espera sea de orden de magnitud similar al alcanzado

en el proceso de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro.

Tanto los programas de cálculo utilizados como el detalle de los resultados obtenidos, se encuentran disponibles en la Cátedra de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid para cualquier consulta posterior.

6.4.- METODO DE OPTIMACION DE BOX-WILSON

6.4.1.- AJUSTE DE UNA SUPERFICIE DE RESPUESTA A LA REGION ESTUDIADA.

Con objeto de completar la información, con miras al desarrollo práctico del proceso de oxidación del metano, se procedió a la optimación del mencionado proceso por el método de Box-Wilson, basado en el ajuste de la respuesta de un sistema en una región del espacio n dimensional definido por las n variables controlantes del mismo a un desarrollo polinómico, y en el desplazamiento hacia el óptimo por la línea de máxima ganancia respecto a la función objetivo a optimar, con un número mínimo de experimentos.

Por este motivo se procedió a la elaboración de un diseño experimental, es decir, a la delimitación de la región en la que estudiar el comportamiento del sistema, coincidente en este caso con la que

se utilizó para el estudio cinético, atendiendo a los condicionamientos necesarios para lograr las ventajosas condiciones a que se alude anteriormente y que se detallan en el apéndice 9.6.

La etapa número 3 (apartado 9.6.5) del método de optimación de Box-Wilson ha sido eliminada en base a que del estudio cinético realizado se conocía "a priori" de la realización del método de optimación, una región aceptable de antemano como óptima, por los elevados valores de rendimiento en clorometanos obtenidos.

Con este diseño se pretendía ajustar la respuesta del sistema, eligiendo como función objetivo el rendimiento global en clorometanos (moles gramo de clorometanos producidos/mol gramo de metano alimentado), a un desarrollo polinómico de primer grado con t , M/A^2 , $Rm1$ y $Rm2$ como variables controlables, esto es, en un espacio de cuatro dimensiones.

La matriz de diseño elegida, está resumida en la tabla 5.9 y corresponde a las condiciones operativas que indica la tabla 5.10 en la que así mismo se incluyen los resultados obtenidos.

El ajuste de la superficie de respuesta efectuado como se indica en el apéndice 9.6 ha dado como resultado el siguiente desarrollo polinómico.

Superficie ajustada para el diseño nº 1 :

$$\underline{p} = 70.20 + 7.48 Y_1 + 8.30 Y_2 + 5.35 Y_3 - 3.80 Y_4$$

Siendo :

\underline{p} - rendimiento de los clorometanos

Y_1 - temperatura adimensional

Y_2 - razón M/A2 adimensional

Y_3 - relación molar R_{m2} adimensional

Y_4 - relación molar R_{m1} adimensional

Por las razones que se indican en el apartado siguiente, hubo de recurrirse a la elaboración de un nuevo diseño (nº 2) sobre una subregión más restringida que la inicialmente considerada.

La matriz de diseño se presenta en la tabla 5.11 y las condiciones operativas así como los resultados experimentales obtenidos en la tabla 5.12.

El ajuste de la superficie de respuesta por el procedimiento antes aludido de mínimos cuadrados ha proporcionado a su vez el siguiente desarrollo polinómico :

$$\underline{p} = 74.23 + 0.20 Y_1 + 1.96 Y_2 + 2.84 Y_3 - 1.25 Y_4$$

teniendo las variables que en él intervienen el significado indicado anteriormente.

6.4.2.- INTERPRETACION DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA

El análisis de varianza (pruebas de fiabilidad) realizado tal como se indica en el apéndice 9.6

sobre las ecuaciones de respuesta de los diseños nº 1 y nº 2 se resume en las tablas 6.3 y 6.4 respectivamente.

Según se puede observar, el desarrollo polinómico deducido para el diseño nº 1 resultó probabilísticamente no significativo. Este hecho puede ser debido a tres causas fundamentales :

- i - La respuesta del sistema es independiente de los factores controlantes considerados.
- ii - La respuesta del sistema no se ajusta a un desarrollo polinómico de primer grado como el elegido.
- iii - Las unidades de escala elegidas para las variables controlables resultan muy elevadas y en una región tan amplia la respuesta del sistema puede ser muy compleja o incluso parecer de naturaleza estocástica.

Respecto a la primera razón apuntada y después del estudio cinético efectuado ha de ser descartada pues en él se aprecia claramente la influencia de las variables consideradas sobre el rendimiento en clorometanos.

De cumplirse la segunda causa expuesta, habría de recurrirse al ajuste de la respuesta a una función polinómica de grado superior al primero, circunstancia que complicaría extraordinariamente el tratamiento de los datos experimentales, y que "a priori" no garantizaría el éxito del ajuste pretendido.

Por este motivo, se prefirió suponer en primer lugar que la no significación del polinomio podría de-

TABLA 6.3

ANALISIS DE VARIANZA SOBRE EL DISEÑO N° 1

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Media Cuadrática	F _{exp}	F _{tab} (97.5%)	Significación a %
Total	3246.1	20	-	-	-	
b ₀	98.560	1	-	-	-	
b ₁	894.0	1	894.0	-	-	-
b ₂	1102.2	1	1102.2	-	17.4	-
b ₃	458.0	1	458.0	-	17.4	-
b ₄	231.1	1	231.1	-	17.4	-
Residual	560.9	15	37.4	-	-	
Error	0.17	3	0.057	-	-	
Desajuste	560.2	12	46.7	819.8	14.3	no significativa

TABLA 6.4

ANALISIS DE VARIANZA SOBRE EL DISEÑO N° 2

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Media Cuadrática	F _{exp}	F _{tab} (97.5%)	Significación a %
Total	293.96	20	-	-	-	
b ₀	110118.49	1	-	-	-	
b ₁	0.61	1	0.61	0.87	17.4	no significativo
b ₂	61.74	1	61.74	88.55	17.4	97.5
b ₃	129.16	1	129.16	185.25	17.4	97.5
b ₄	24.80	1	24.80	35.57	17.4	97.5
Residual	77.65	15	-	-	-	
Error	2.09	3	0.70	-	-	
Desajuste	75.56	12	6.30	9.03	14.3	95% (significativa)

berse a los motivos indicados en iii, y se decidió elaborar el diseño nº 2 sobre una región del espacio de cuatro dimensiones aludido, más pequeña, como puede apreciarse en la comparación de las condiciones operativas de cada uno de ellos (tablas 5.10 y 5.12 respectivamente).

Realizadas las pruebas de fiabilidad (análisis de varianza del diseño nº 2, tabla 6.4) para la ecuación de la superficie de respuesta ajustada por el método de mínimos cuadrados al desarrollo polinómico :

$$\underline{p} = 74.23 + 0.20 Y_1 + 1.96 Y_2 + 2.84 Y_3 + 1.25 Y_4$$

se mostró éste significativo a un nivel de probabilidad del 97.5 por ciento, siendo a su vez todos los coeficientes significativos al mismo nivel probabilístico, excepto el de la temperatura adimensional (b_1 , tabla 6.4).

Teniendo en cuenta lo anterior, el desarrollo polinómico resultó ser :

$$\underline{p} = 74.23 + 1.96 Y_2 + 2.84 Y_3 + 1.25 Y_4$$

el cual, dentro del error experimental del sistema (± 5 por ciento), reproduce los resultados obtenidos.

Cabe sin embargo plantear algunas consideraciones finales :

1.- La no significación estadística de la temperatura como variable independiente, puede ser debida , más que al hecho de que como tal no influya sobre el rendimiento en clorometano, a que por ser muy pequeño el

margen de variación para ella seleccionado (385-400°C) su influencia física, comprobada en el estudio cinético realizado, sea del mismo orden de magnitud que el error experimental cometido y matemáticamente no tenga validez por estar incluida en él.

2.- Si bien la función objetivo seleccionada ha sido el rendimiento global en clorometanos, se han obtenido datos experimentales suficientes como para seleccionar cualquier otra respuesta del sistema, como el grado de cloración, la cantidad de cada clorometano obtenida, la cantidad de metano oxidado, etc., todas ellas potenciales funciones objetivo susceptibles de ser maximizadas o minimizadas por el método de optimación utilizado.

No se ha efectuado sin embargo su tratamiento explícito pues metodologicamente la optimación ha sido superada con éxito y su conocimiento es más oportuno cuando las exigencias derivadas de la realización práctica del proceso de oxiclорación de metano, definan cualquiera de los extremos apuntados como una función objetivo de mayor interés que las demás, si se quiere desde un punto de vista económico, después de un detallado estudio de prospección de mercado.

7.- CONCLUSIONES

De la presente investigación pueden extraerse las siguientes conclusiones :

1.- Tras un sistemático proceso de optimación, se ha conseguido un catalizador para el proceso de oxiclорación del metano, denominado CuCeLaK 8322 con la siguiente composición :

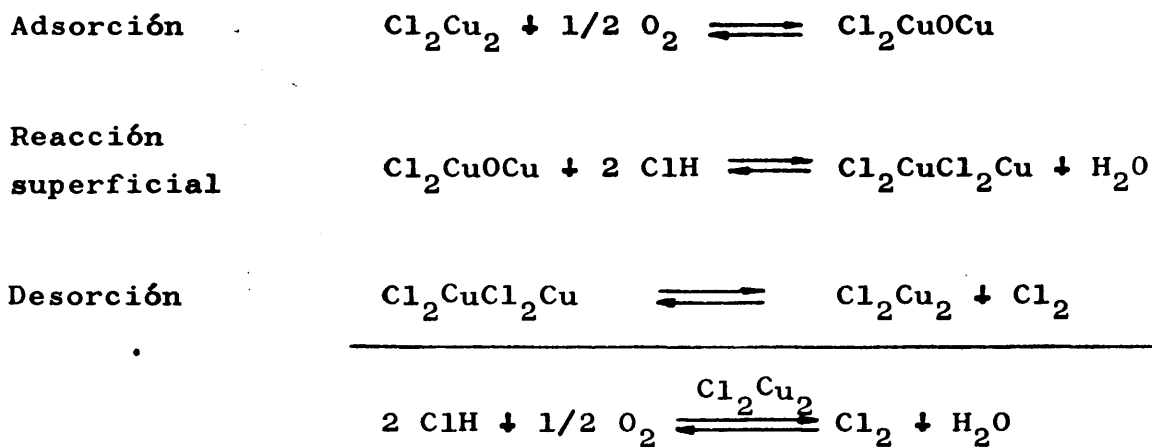
<u>Componentes</u>	<u>% (en peso)</u>
Cl_2Cu	8
Cl_3Ce	3
Cl_3La	2
ClK	2
γ -alúmina	85

que ha mostrado excelente estabilidad y con el que se han estudiado los procesos de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro y de oxiclорación del metano, llegándose a las conclusiones siguientes :

- Oxidación de cloruro de hidrógeno

2.- A 395°C se ha alcanzado la máxima conversión de cloruro de hidrógeno a cloro : 71.5 por ciento, que corresponde a la del equilibrio termodinámico a tal temperatura.

3.- La oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro, parece transcurrir por un mecanismo que implica una sola reacción elemental que transcurre por tres etapas :



siendo la primera de adsorción, la más lenta, controlante.

4.- Al mecanismo indicado corresponde la ecuación de velocidad neta de formación de cloro :

$$\frac{d n_{\text{Cl}_2}}{d M/\text{Al}} = K_1 \frac{P_{\text{O}_2}^{0.5}}{P_{\text{Cl}_2}} - K_2 \frac{P_{\text{W}}}{P_{\text{H}}^2}$$

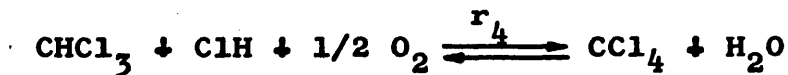
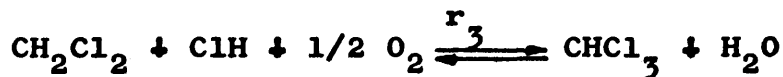
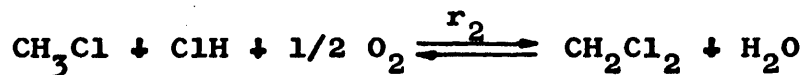
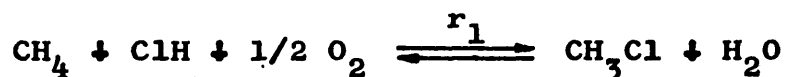
habiéndose deducido los valores de las constantes en función de la temperatura.

5.- Integrada la ecuación diferencial de velocidad, por el método numérico de Runge-Kutta, se reprodujeron los rendimientos experimentales de cloro, con un error inferior al 5 por ciento.

- Oxidación del metano

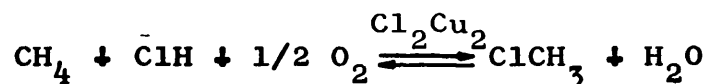
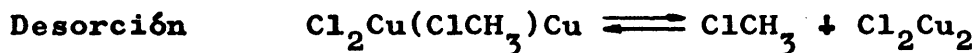
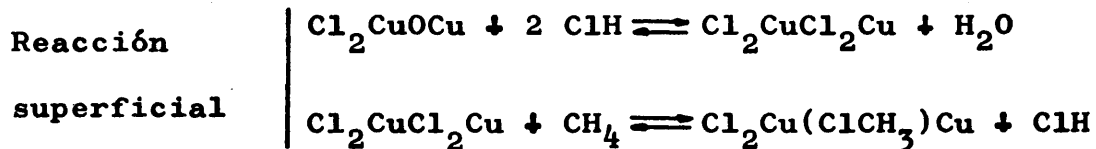
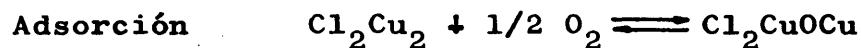
6.- La oxidación del metano se consiguió con selectividades en clorometanos superiores al 90 por ciento y conversiones de metano del 100 por cien.

7.- La oxidación del metano parece desarrollarse por un mecanismo que implica cuatro reacciones elementales consecutivas :



transcurriendo cada una de ellas por cuatro que, a mo-

de de ejemplo para la primera, son :



controlando en las cuatro reacciones elementales la primera etapa de adsorción de oxígeno, bastante más lenta.

8.- Al mecanismo indicado corresponden las siguientes ecuaciones de velocidades netas de formación de los cuatro clorometanos :

$$\begin{aligned} \frac{d n_{\text{Cl}}}{d M/A2} = r_1 - r_2 &= \left[K_{11} P_{\text{O}_2}^{0.5} - K_{12} \frac{P_{\text{Cl}} P_{\text{W}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}}} \right] - \\ &- \left[K_{21} P_{\text{O}_2}^{0.5} - K_{22} \frac{P_{\text{C2}} P_{\text{W}}}{P_{\text{Cl}} P_{\text{H}}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d n_{\text{C2}}}{d M/A2} = r_2 - r_3 &= \left[K_{21} P_{\text{O}_2}^{0.5} - K_{22} \frac{P_{\text{C2}} P_{\text{W}}}{P_{\text{Cl}} P_{\text{H}}} \right] - \\ &- \left[K_{31} P_{\text{O}_2}^{0.5} - K_{32} \frac{P_{\text{C3}} P_{\text{W}}}{P_{\text{C2}} P_{\text{H}}} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{d n_{C3}}{d M/A2} = r_3 - r_4 = \left[K_{31} P_{O_2}^{0.5} - K_{32} \frac{P_{C3} P_W}{P_{C2} P_H} \right] -$$

$$- \left[K_{41} P_{O_2}^{0.5} - K_{42} \frac{P_{C4} P_W}{P_{C3} P_H} \right]$$

$$\frac{d n_{C4}}{d M/A2} = r_4 = \left[K_{41} P_{O_2}^{0.5} - K_{42} \frac{P_{C4} P_W}{P_{C3} P_H} \right]$$

habiéndose deducido los valores de las ocho constantes en función de la temperatura.

9.- Integrado el sistema de ecuaciones diferenciales de velocidad por el método numérico de Runge - Kutta (de cuarto orden), no se ha conseguido aún la re producción de los rendimientos experimentales de cloro metanos con la suficiente precisión, circunstancia que positivamente se alcanzará con el nuevo programa varia cional preparado, aún sin procesar.

10.- Aplicado formalmente el método de optimación de Box-Wilson al proceso de oxiclорación del metano, el rendimiento global en clorometanos (p) puede expresarse en función de las tres variables : Razón molar M/A2 y relaciones molares Rm2 y Rm1 (Y_2 , Y_3 e Y_4 respectivamente, en su forma adimensional) mediante la ecuación :

$$p = 74.23 + 1.96 Y_2 + 2.84 Y_3 + 1.25 Y_4$$

siendo significativas las tres variables adimensionales al 97.5 por ciento y concordando la ecuación con la regpuesta del sistema a un nivel probabilístico del 95 por ciento. En la región explorada, la temperatura no resultó matemáticamente significativa. La información acumulada permite establecer las ecuaciones, similares a la indicada, que corresponderían a otras funciones objetivo, como podrían ser el rendimiento de cualquiera de los clorometanos en particular.

8.- RECOMENDACIONES

Como consecuencia de esta investigación se recomienda :

1.- Estudiar el proceso de oxidación de metano en un reactor multitubular, con objeto de determinar las condiciones del cambio de escala y su viabilidad industrial.

2.- Completar el estudio de la influencia de las condiciones fluidodinámicas y geométricas del lecho sobre la fluidización y, como consecuencia, sobre la velocidad de reacción. Téngase en cuenta que a pesar de manejar un caudal total de reaccionantes doble del mínimo necesario para la fluidización del catalizador, en los experimentos de oxidación del metano, ésta solo se consiguió por vibración mecánica en continuo del reactor. Estudiar el comportamiento de otros soportes desde el punto de vista de la fluidización del catalizador.

3.- Verificar las teorías propuestas por Natta (83) y otros investigadores (84), sobre la deducción teórica del reparto de productos en una serie de reacu

ciones consecutivas, aplicada a la cloración térmica del metano y su validez para el proceso de oxiclорación estudiado.

4.- Continuar el estudio de otros procesos de oxiclорación de productos orgánicos de interés aplicado, con el catalizador desarrollado en esta investigación.

9.- APENDICES

9.1.- INSTALACION. DETALLES Y ACCESORIOS

9.1.1.- DETALLES DEL APARATO

En la figura 9.1 se muestra la forma del reactor utilizado en todos los experimentos realizados, así como sus dimensiones más características.

La placa soporte del catalizador es de 5 mm de espesor, de vidrio sinterizado poroso del número 2.

En la parte superior de la figura puede apreciarse la forma y dimensiones del separador, constituido por el ensanchamiento del reactor mismo.

9.1.2.- VALVULAS

Las válvulas de regulación de caudal son de diseño especial de nuestro laboratorio. Están dotadas de una aguja de acero inoxidable, con un ángulo de terminación de 9 grados. Su eje y contraeje van roscados en

Esmerilado B-29

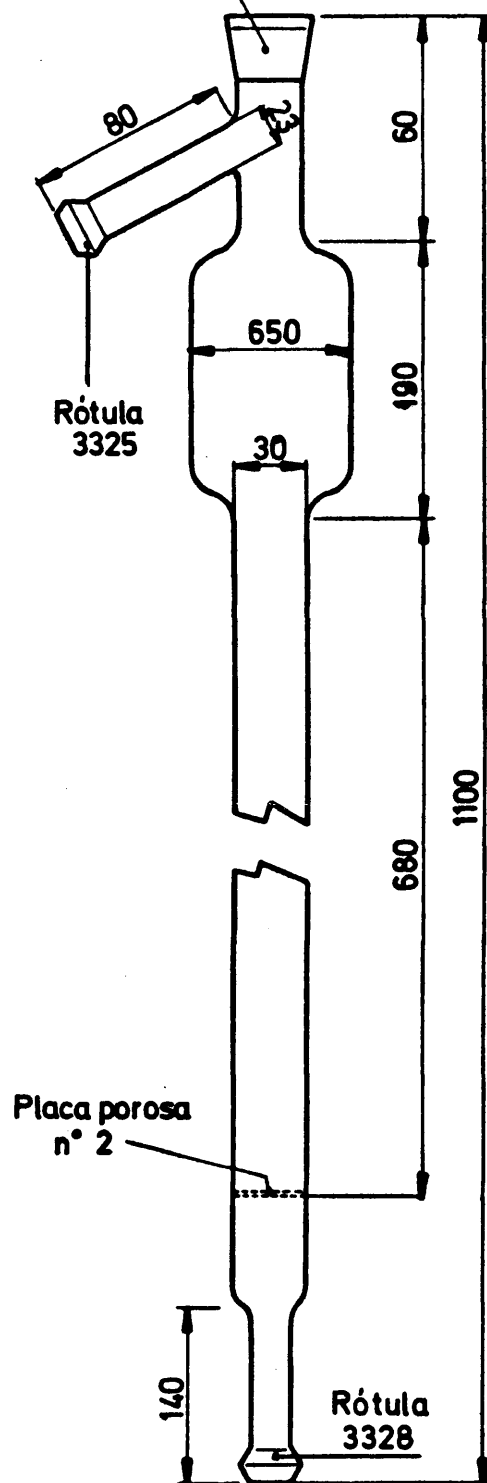


FIGURA 9.1

sentidos contrarios con pasos de 0.7 y 0.8 mm respectivamente. Con esto se consigue que en una vuelta completa del volante de mando de la válvula, la aguja avance o retroceda únicamente 0.1 mm. De esta forma se consigue regular caudales muy pequeños con gran precisión.

9.1.3.- DISPOSITIVOS DE MEDIDA

a.- Medidores de caudales de fluidos utilizados.

Para la medida de caudales de metano, aire y cloruro de hidrógeno, se utilizaron diafragmas de dos tipos fundamentales :

i.- Diafragmas tradicionales constituidos por estrechamientos capilares de vidrio intercalados en las conducciones respectivas.

ii.- Diafragmas de acero inoxidable 316 con orificios calibrados de cantos vivos. En las figuras 9.2 y 9.3 se pueden ver los planos de detalle de estos dispositivos de medida.

La pérdida de carga provocada por los diafragmas se mide en un manómetro diferencial cuyas tomas se conectan a ambos lados del orificio. Como líquido manométrico se utiliza agua, excepto para los manómetros medidores del caudal de cloruro de hidrógeno en que se sustituyó el agua a causa de la gran solubilidad del gas en este

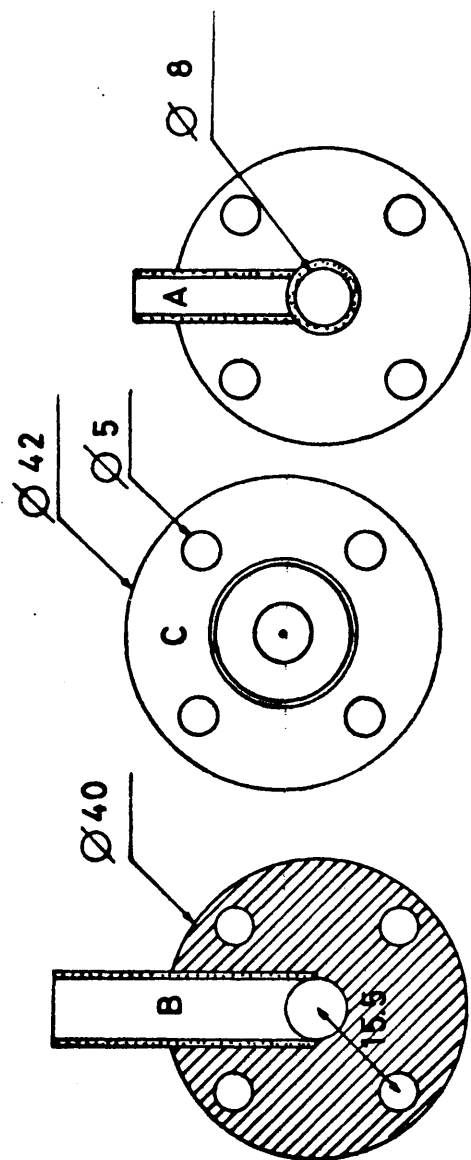
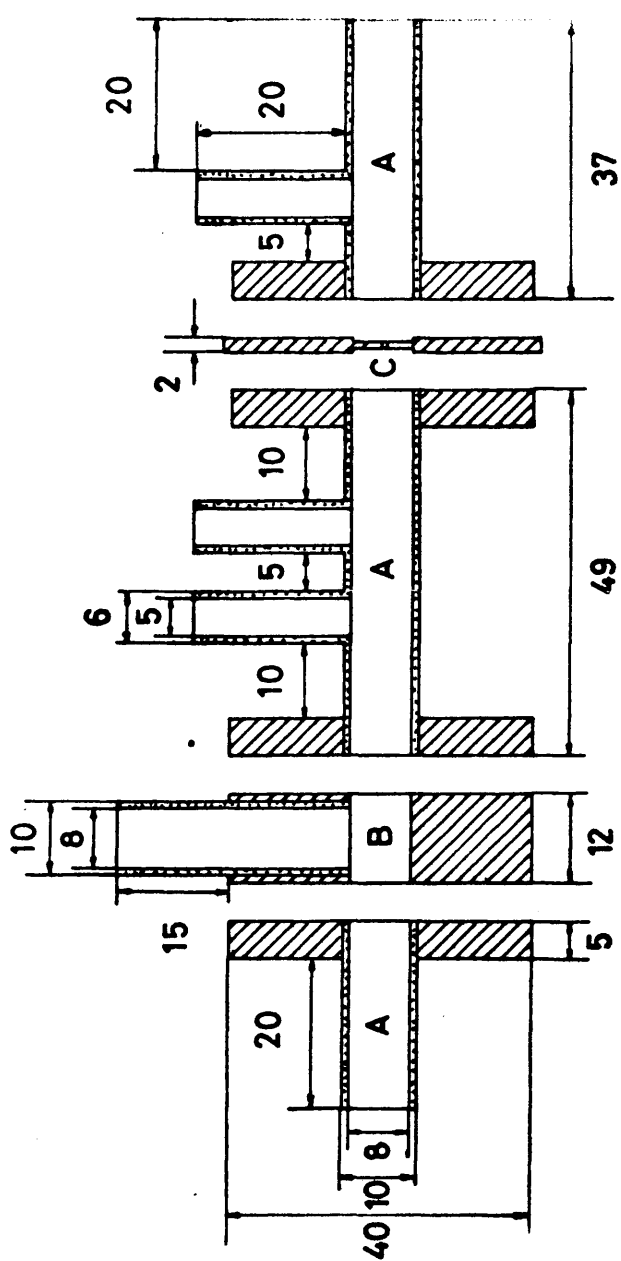


FIGURA 9.2

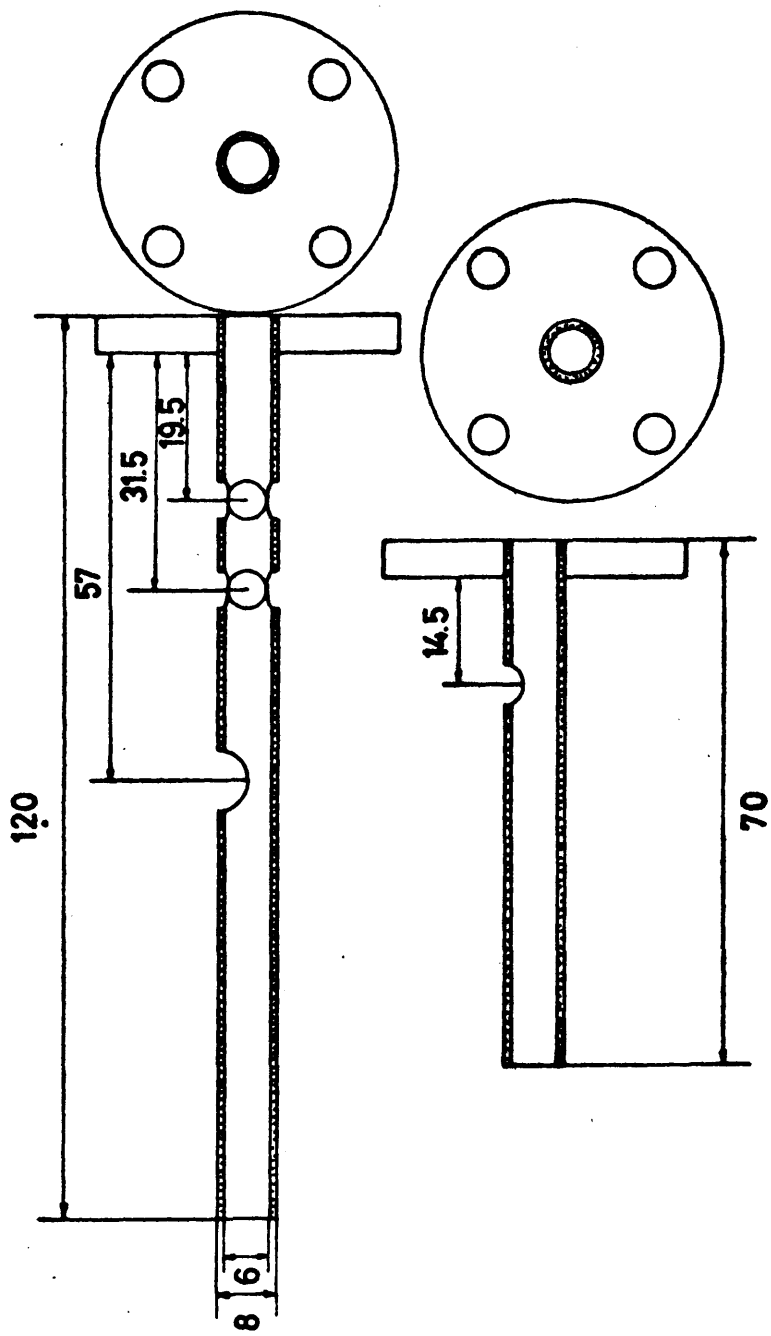


FIGURA 9.3

disolvente, por un aceite de silicona tipo "Rhodorshil" previamente saturado de cloruro de hidrógeno.

A la salida del diafragma se conecta un tubo manométrico con mercurio, una de cuyas ramas está abierta a la atmósfera. Este nos indica la sobrepresión ΔP_{pd} respecto a la presión atmosférica, que sumada a ésta permite conocer la presión absoluta del gas a la salida del diafragma, P_{pd} . Disponiendo así mismo de un termómetro a la salida del diafragma, se conoce la temperatura del gas, t_{pd} , que lo abandona.

Las curvas características de los diafragmas utilizados, se obtuvieron por calibrado de los mismos. Para ello se midió el caudal de gas para distintos valores de altura manométrica, Δh_m , en condiciones de presión y temperatura conocidas.

Para el aire y el metano se utilizaron caudalímetros de burbuja y para el cloruro de hidrógeno, por los problemas ya mencionados de solubilización en los líquidos utilizados por los medidores de desplazamiento volumétrico, hubo de recurrirse al siguiente procedimiento de medida.

Se coloca una cantidad de disolución acuosa de hidróxido sódico perfectamente conocida y valorada en un pH-metro potenciométrico con agitación. Seleccionado un valor de caudal de cloruro de hidrógeno (Δh_m) se hace burbujear éste en el seno de la disolución alcalina hasta que se produce un brusco cambio de pH acusado por el aparato medidor. Midiendo con un cronómetro el tiem-

po transcurrido entre el comienzo del burbujeo del gas y el instante en que se produce el viraje, se puede calcular el número de equivalentes de cloruro de hidrógeno que circulan por unidad de tiempo y con este valor y el peso equivalente del mismo, su correspondiente caudal molar.

Los resultados obtenidos en el calibrado de los diafragmas medidores utilizados, están representados por las ecuaciones que incluye la tabla 9.1, obtenidas por ajuste de los datos experimentales por un procedimiento de mínimos cuadrados.

Las unidades empleadas en la tabla 9.4 son :

- N - Caudal molar (mmol/s)
- P - Presión absoluta (mm de Hg)
- M - Peso molecular (gr/mol gr)
- T - Temperatura (°K)
- Δh_m - Altura manométrica (mm de líquido)

b.- Sistemas de regulación y control de la temperatura.

La calefacción del reactor se efectúa por medio de ocho varillas cerámicas roscadas, de 80 cm de longitud, sobre las que se enrolla hilo de resistencia de $4 \Omega/m$ lineal, soportadas por ocho varillas de acero, colocadas entre los cabezales de Calorit que soportan el reactor.

Con objeto de disponer de dos circuitos de calefacción, en función de que la acción todo-nada del con

TABLA 9.1

CALIBRADO DE LOS DIAFRAGMAS MEDIDORES

Difragma medidor de	Ecuación	Designación
Aire	$\lg N \sqrt{\frac{TM}{P}} = 0.531 \lg \Delta h_m - 1.359$	A1 (4')
Aire	$\lg N \sqrt{\frac{TM}{P}} = 0.538 \lg \Delta h_m - 1.177$	A2
Aire	$\lg N \sqrt{\frac{TM}{P}} = 0.522 \lg \Delta h_m - 0.967$	A3 (6')
Cloruro de hidrógeno	$\lg N \sqrt{\frac{TM}{P}} = 0.526 \lg \Delta h_m - 1.402$	H-1
Cloruro de hidrógeno	$\lg N \sqrt{\frac{TM}{P}} = 0.460 \lg \Delta h_m - 0.909$	H-2
Metano	$\lg N \sqrt{\frac{TM}{P}} = 0.725 \lg \Delta h_m - 2.829$	CO-1
Metano	$\lg N \sqrt{\frac{TM}{P}} = 0.625 \lg \Delta h_m - 2.233$	CO-2

trolador de temperatura utilizado no provocase bruscas fluctuaciones en el valor de esta variable, se procedió al montaje de un contactor electromagnético marca AGUT (modelo CK-02) que recibiendo directamente la instrucción del controlador de temperatura, introdujera en serie con el circuito principal de calefacción ("circuito de alta") una resistencia de un valor igual a 5% de la resistencia total de éste. De esta manera, parte de potencia aplicada al circuito principal se disipa en ella y la calefacción del reactor disminuye sin llegar a anularse. Este constituye el "circuito de calefacción de baja".

En función de la temperatura de reacción utilizada en cada experimento, la tensión aplicada a los circuitos de calefacción, se seleccionó por medio de un autotransformador Variac de 2 Kw de potencia, con salida de tensión variable entre 0 y 220 voltios, de forma continua.

El elemento de medida de temperatura utilizado, está constituido por un termómetro de resistencia de Pt-W-85 de doble arrollamiento y blindaje cerámico. Este envía su señal al controlador de temperatura y al registrador simultáneamente. Ambos aparatos marca Fisher-Porter Ibérica, utilizan un sistema de medida galvanométrico, efectuando su acción, el primero a través de un sistema electromecánico de célula de mercurio basculante, y el segundo teniendo

capacidad para efectuar un registro simultáneo sobre ocho puntos distintos de la instalación.

Las escalas de estos aparatos, con un intervalo aproximado de 100°C cada una, fueron desde 250 a 450°C (2 x 100°C) para el controlador (modelo TTR-20) y desde 0 a 500°C (8 x 100°C) para el registrador (modelo N-PELEMT-8).

Los detalles de los restantes circuitos de calefacción utilizados son accesorios, dado que su misión es exclusivamente la calefacción de ciertas partes de la instalación (premezclador, separador, accesos al cromatógrafo de gases, etc.) con fines de precalefacción o en evitación de posibles condensaciones de productos de reacción.

9.2.- DETALLES DE PROCEDIMIENTO

9.2.1.- PREPARACION DE CATALIZADORES

La preparación de catalizadores incluyó las etapas propias de acondicionamiento del soporte y deposición de los componentes activos sobre el mismo.

- Soporte

El soporte utilizado fué γ -alúmina MERCK con un tamaño de partícula comprendido entre 80 y más de

200 mallas. Por tal motivo, se procedió a seleccionar los tamaños útiles (80-100 y 100-140) por tamizado de la mezcla.

Realizadas las pruebas correspondientes de precipitación con nitrato de plata, no se detectó la presencia de cloruros por lo que se utilizó el soporte directamente en su forma comercial.

Antes de proceder a su impregnación, se sometió a un proceso de sinterización en un horno de mufla a 1000°C durante ocho horas. Con este tratamiento las medidas de superficie específica que sobre él se efectuaron, dieron valores comprendidos entre 10 y 20 m²/gr.

- Impregnación del soporte

Para depositar los componentes del catalizador sobre el soporte activado, se procedió de la siguiente manera :

Una vez decidida la composición del catalizador, se pesan cuidadosamente los componentes activos en forma de cloruros (Cl_2Cu , $\text{Cl}_3\text{Ce} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_3\text{La} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, ClK) y se disuelven en la mínima cantidad de agua posible, de tal modo que al añadir esta disolución sobre el soporte previamente pesado y colocado en un matraz, el líquido supere ligeramente la parte superior del sólido. Con esto se consigue que la deposición se realice paulatina y homogeneamente en la posterior y gradual eliminación del disolvente y no en la forma arbitraria que provocaría el sopor

te con su elevada velocidad de hidratación.

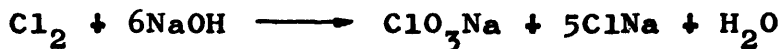
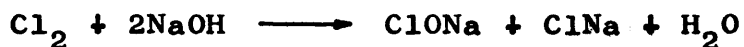
La eliminación del disolvente se efectúa a vacío y con agitación continua en un aparato rotavapor a una temperatura inicial de unos 60-80°C. Cuando las partículas de catalizador, por efecto del secado, se mueven libremente unas sobre otras la temperatura se eleva a 100-120°C con lo que se efectúa un secado final más riguroso.

Acto seguido se procede al almacenamiento del catalizador en un recipiente de cierre hermético para evitar su hidratación hasta el momento de ser utilizado.

9.2.2.- METODOS DE ANALISIS

Según se indica en el apartado 3.3, el sistema de recogida de productos de reacción, fue diferente para los experimentos de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro y los de oxiclорación de metano.

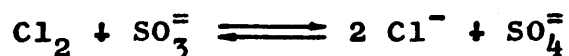
En los primeros, la recogida de productos dio lugar a una muestra de 500 cc (muestra 1) en la que aparecen el cloruro de hidrógeno no reaccionado y el cloro producido en forma de cloruros, hipocloritos y cloratos, según el siguiente esquema de reacciones :



Por otro lado, en los experimentos de oxidación de metano se obtuvieron dos muestras aforadas a 500 y 250 cc respectivamente, de las siguientes características :

Muestra 2 (500 cm³). Solución acuosa de cloruro de hidrógeno no reaccionado.

Muestra 3 (250 cm³). Solución acuosa de sulfito sódico, conteniendo el cloro producido en la reacción en forma de cloruros, según la ecuación química siguiente :



A continuación, se describe el método analítico seguido para la evaluación del cloro y cloruro de hidrógeno, así como el análisis cromatográfico del metano y clorometanos producidos.

a.- Cloro producido.

- Experimentos de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro.

Se colocan 5 cm³ de la muestra 1 en un matraz erlenmeyer provisto de tapón esmerilado. Se acidula con 5-10 cm³ de ácido clorhídrico concentrado, agregando a continuación unos 3 gr de ioduro potásico sólido, procediendo rápidamente al lavado interior de las paredes del recipiente con agua destilada (exenta de oxidantes) hasta que el contenido total sea de unos 100 cm³ aproximadamente.

te. La muestra perfectamente tapada, para evitar las pérdidas de iodo por volatilización, se somete a agitación durante unos minutos, hasta que el color rojo-violáceo permanezca invariable. Acto seguido se procede a la valoración con una solución 0.1 N de tiosulfato sódico, previamente valorada con iodato potásico. Cuando el punto final de halla cercano (momento en que el color de la disolución se torna amarillo-oro claro) se agregan 2 cm³ de solución indicadora de engrudo de almidón y se continúa la adición de tiosulfato sódico hasta que el color azul-violeta oscuro comunicado por el indicador desaparece y la disolución se hace totalmente incolora.

- Experimentos de oxiclорación de metano

Sobre 10 cm³ (perfectamente medidos) de la muestra 3 se agregan 2 cm³ aproximadamente de ácido sulfúrico cóncentrado, llevando el conjunto a un volumen final de 150 cm³ con agua destilada. De esta manera se consigue el medio ácido necesario para la valoración correspondiente y la descomposición de los iones sulfito que interfieren en la precipitación de los cloruros con plata.

La muestra preparada, se coloca adecuada - mente en un valorador automático marca Metrohm modelo 3 D y se desarrolla un método potenciométrico de precipitación con una solución 0.1 N de nitrato de plata previamente valorada. El par de electrodos utilizado está constituido por uno de calomelanos de vidrio y otro de plata metálica

pura, de diseño y construcción de nuestro laboratorio.

De la curva de valoración obtenida, se deduce la cantidad de nitrato de plata consumida por el procedimiento habitual (50) y de esta, la cantidad de cloruros en la muestra analizada.

b.- Cloruro de hidrógeno libre.

- Experimentos de oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro.

La valoración del cloruro de hidrógeno libre se efectuó por diferencia entre los cloruros totales contenidos en la muestra 1 y el cloro analizado según el apartado a.

La valoración de los cloruros totales se efectuó procediendo de la siguiente manera :

Sobre 2 cm³ de la muestra 1 se agregan 15-20 ml de una disolución 1 M de nitrito sódico, 2 cm³ de ácido sulfúrico concentrado y el agua necesaria para conseguir un volumen final de 150 cm³ aproximadamente. La muestra se somete a ebullición y agitación en una placa de calefacción con agitador durante 5 minutos y pasado este tiempo se deja enfriar y se valora por el método potenciométrico descrito en el apartado anterior, con la disolución 0.1 N de nitrato de plata ya preparada.

El tratamiento de la muestra con la solución 1 M de nitrito sódico tiene como misión la reducción de los hipocloritos y cloratos a cloruros, pues únicamente

te estos últimos (los cloruros) precipitan cuantitativamente con los iones plata.

- Experimentos de oxiclорación de metano.

Se acidulan 2 cm³ de la muestra 2 con 1 ml de ácido sulfúrico concentrado diluyendo a 150 cm³ con agua destilada exenta de cloruros.

La muestra así preparada se valora por el método potenciométrico de precipitación con plata ya descrito.

El resultado de la valoración proporciona directamente el cloruro de hidrógeno no reaccionado en los experimentos de oxiclорación de metano, o bien éste y el cloro producido, que se analiza en su caso por el procedimiento iodométrico descrito en el apartado b. En este último caso el cloruro de hidrógeno no reaccionado se obtiene por diferencia entre los cloruros totales analizados y el cloro calculado a partir de la correspondiente valoración iodométrica.

c.- Metano y clorometanos.

Tanto el metano no reaccionado como los clorometanos producidos en los experimentos de oxiclорación se analizaron por cromatografía en fase gaseosa.

Ante la imposibilidad de introducir en la corriente gaseosa efluente del reactor en la que se encontraban los mencionados hidrocarburos, un patrón in -

terno en cantidad conocida y constante a causa de la variación del caudal de productos de reacción en función del desarrollo de la misma (conversión y selectividad cambiantes de unos experimentos a otros) hubo de procederse a la realización de un calibrado absoluto e independiente para el metano y los cuatro clorometanos.

En estas condiciones (ausencia de patrón interno) la respuesta reflejada por el sistema de medida cromatográfico (área del pico correspondiente) varía tanto por la masa de producto inyectado como por los cambios que se produzcan en la sensibilidad del sistema de detección utilizado.

Dado que sobre la respuesta del detector de ionización de llama que se empleó influyen en gran manera (51) los caudales de gas portador de hidrógeno y aire, hubo que asegurar su constancia en aquellos valores que fueran adecuados para la separación y análisis cromatográfico pretendidos.

Con tal motivo se efectuó una optimización experimental de la respuesta del detector para seleccionar los caudales de hidrógeno (combustible) y aire (comburente) que asegurasen la sensibilidad máxima posible y al mismo tiempo, su constancia. Por otro lado una vez determinado el caudal de gas portador necesario para la separación de los cinco hidrocarburos en las condiciones previamente establecidas de temperatura de las diferentes partes del cromatógrafo de tipo y lon -

gitud de columna a utilizar y demás condiciones de trabajo, se procedió al montaje en la parte exterior del cromatógrafo de un controlador de caudal de nitrógeno de alta precisión (marca Brooks, modelo 8744 A) que asegurase en el futuro su invariabilidad.

A parte de todo lo anterior y pese a disponer de manorreductores, en el caso del nitrógeno concretamente, de hasta 5 cascadas de reducción escalonada, ya de por sí suficientes para asegurar una presión de salida constante aunque la presión del envase del gas correspondiente disminuyese por efecto del consumo del mismo, se montaron tubos manométricos con mercurio (de 3.0 m. de longitud para el nitrógeno y de 1.5 m. de longitud para el hidrógeno) una de cuyas ramas permaneció abierta a la atmósfera. De esta manera se visualizó con gran precisión cualquier variación en la presión de alimentación de los correspondientes gases sobre los controladores de caudales respectivos, hecho que permitía su inmediata corrección.

Con todo esto, las características del sistema cromatográfico elegido y las condiciones analíticas utilizadas, fueron las siguientes:

- Cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard modelo 5700 A.

- Registrador Hewlett-Packard modelo 7123 B.

- Controlador de caudal de nitrógeno marca Brooks modelo 8744 A.

- Columnas :

Fase estacionaria : UCC W-982 (10%)

Soporte : Chromosorb W-AW-DMCS

Longitud : 3.66 metros.

- Temperaturas :

Columnas : 80°C

Detector : 150°C

Bloque de inyección : 150°C

Válvula de gases : 150°C

- Caudales aproximados en condiciones de presión y temperatura ambientes :

Nitrógeno : 30 ml/min.

Hidrógeno : 30 ml/min.

Aire : 240 ml/min.

- Presiones de alimentación de gases :

	<u>P_m</u>	<u>Δh_m</u>
Nitrógeno :	3.438 Kg/cm ²	2613 mm Hg
Hidrógeno :	1.064 "	809 "
Aire :	2.3 "	(aproximadamente)

- Válvula de gases :

Volumen aproximado : 0.5 cm³

Material : Acero inoxidable 316

- Detector :

Doble, de ionización de llama.

- Condiciones de trabajo :

Temperatura : isoterma (80°C)

Velocidad del papel en el registrador : 2.54
cm/min.

Atenuaciones : variables en cada análisis.

Escalas : variables en cada análisis.

El calibrado efectuado sobre los cinco hidrocarburos incluyó la preparación de patrones gaseosos de cada uno de ellos, utilizando aire como diluyente. En los hidrocarburos gaseosos (metano y cloruro de metilo) las cantidades de hidrocarburo y aire se determinaron a partir de los calibrados de los diafragmas medidores correspondientes. En el caso del cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, su incorporación a la corriente gaseosa de aire se efectuó por saturación de parte de ésta por burbujeo en los líquidos correspondientes, en condiciones isothermas. La isothermicidad se consiguió por inmersión de los burbujeadores en un baño de hielo fundente. Por diferencia de pesada de los mismos, se determinó la cantidad de hidrocarburo vaporizado y con ésta y el peso molecular, el caudal molar del correspondiente producto.

La respuesta cromatográfica se obtuvo como producto del area de cada pico por los correspondientes valores de escala y atenuación utilizados.

Ante la dificultad de conocer la cantidad absoluta de componente introducido en cada inyección, entre otros motivos por no disponer del volumen real de la válvula de inyección de gases ni de las condiciones de

presión y temperatura a las que estos se encontraban en su interior, se decidió la representación de una función proporcional a la masa de componente definida en los siguientes términos :

La masa de un determinado hidrocarburo X en la corriente gaseosa viene dada por la ecuación :

$$m_x = y_x n_T M_x$$

donde : m_x = masa del componente x.

y_x = fracción molar del componente x en la mezcla gaseosa.

n_T = número de moles totales de la mezcla gaseosa.

M_x = peso molecular del componente x.

siendo x : metano

cloruro de metilo

. cloruro de metileno

cloroformo

tetracloruro de carbono

suponiendo que en las condiciones de presión y temperatura de trabajo utilizadas éstos se comportan como gases perfectos, suposición por otro lado aceptada para la mayoría de los gases reales en condiciones de presión y temperaturas próximas al ambiente. Representando ahora por n_T al número de moles totales incluidos en una inyección de la válvula de gases, la ecuación anterior se convierte en :

$$m_x = y_x \frac{P_v V_v}{R T_v} M_x$$

donde :

V_v : volumen de la válvula de gases.

R : constante de los gases ideales.

P_v : presión de los gases en el interior de la válvula.

T_v : temperatura de los gases en el interior de la válvula de gases.

En esta ecuación, tanto M_x como R son conocidos y constantes. Por otro lado, aunque el volumen de la válvula de gases es desconocido, se puede afirmar que a temperatura constante la no existencia de dilataciones lo mantiene invariable (volumen físico de la válvula de gases). Por tanto, y dado que la válvula de gases del cromatógrafo utilizado está dotada de control electrónico de temperatura, M_x , R y V_v se pueden englobar en una constante k , de modo que :

$$m_x = k y_x \frac{P_v}{T_v}$$

Tanto P_v como T_v son desconocidas e imposibles de medir de modo directo y preciso, pero si se consigue que el caudal de gases que atraviesa la válvula de inyección se mantenga constante, la temperatura de salida de los mismos será una medida ficticia pero proporcional a la temperatura de los gases en el interior de la misma. Como por otra parte la geometría del circuito de

inyección es invariables, el caudal de gases será directamente proporcional a la presión de los mismos a la entrada del sistema.

La presurización y termostatación a que se sometió este circuito implican que para valores de presión y temperatura próximos a las condiciones en que se han realizado los correspondientes calibrados, se cumple lo anteriormente expuesto y :

$$m_x = k y_x \frac{k_1 p_v}{k_2 t_v}$$

Englobando k , k_1 y k_2 en una nueva constante K se tiene que :

$$m_x = K y_x \frac{p_v}{t_v}$$

donde : p_v = presión de alimentación de los gases al circuito de inyección.

t_v = temperatura de salida de los gases del circuito de inyección.

Como se indica en el apartado 3.3.2 p_v se obtiene sumando a la presión atmosférica, la presión correspondiente a la altura de líquido apreciada en el manómetro instalado adecuadamente y tal como allí se indica con este fin .

La precisión alcanzada en las determinaciones experimentales realizadas con este procedimiento analítico confirman plenamente la validez del razonamiento planteado.

Los calibrados experimentales del metano, cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, se incluyen en las figuras 9.4, 9.5, 9.6, 9.7 y 9.8 respectivamente. En ellas se representa el producto $y_x(p_v/t_v)$ frente a la respuesta cromatográfica obtenida.

En el apéndice 9.3 se incluye un ejemplo en el que se verá con detalle la aplicación del método analítico expuesto.

Finalmente, cabe mencionar que ante la dificultad de analizar separadamente los productos de combustión de los hidrocarburos, monóxido y dióxido de carbono fundamentalmente, estos se determinaron por diferencia entre el metano alimentado y la suma del metano no reaccionado con los clorometanos obtenidos en la reacción de oxidación. El cierre de balance global se comprobó sobre el cloruro de hidrógeno alimentado, por cálculo del no reaccionado y del que entra a formar parte de los clorometanos obtenidos.

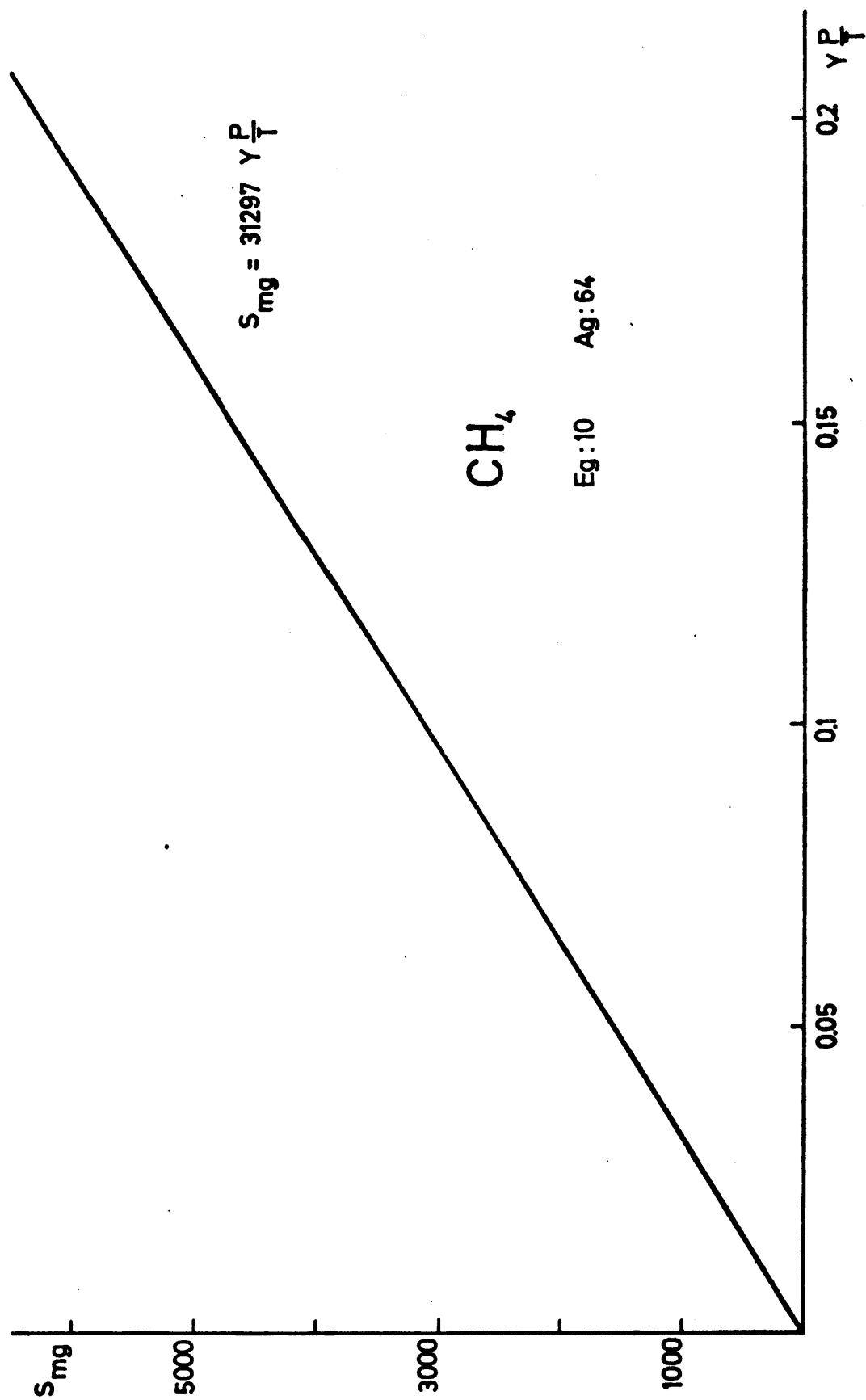


FIGURA 9.4

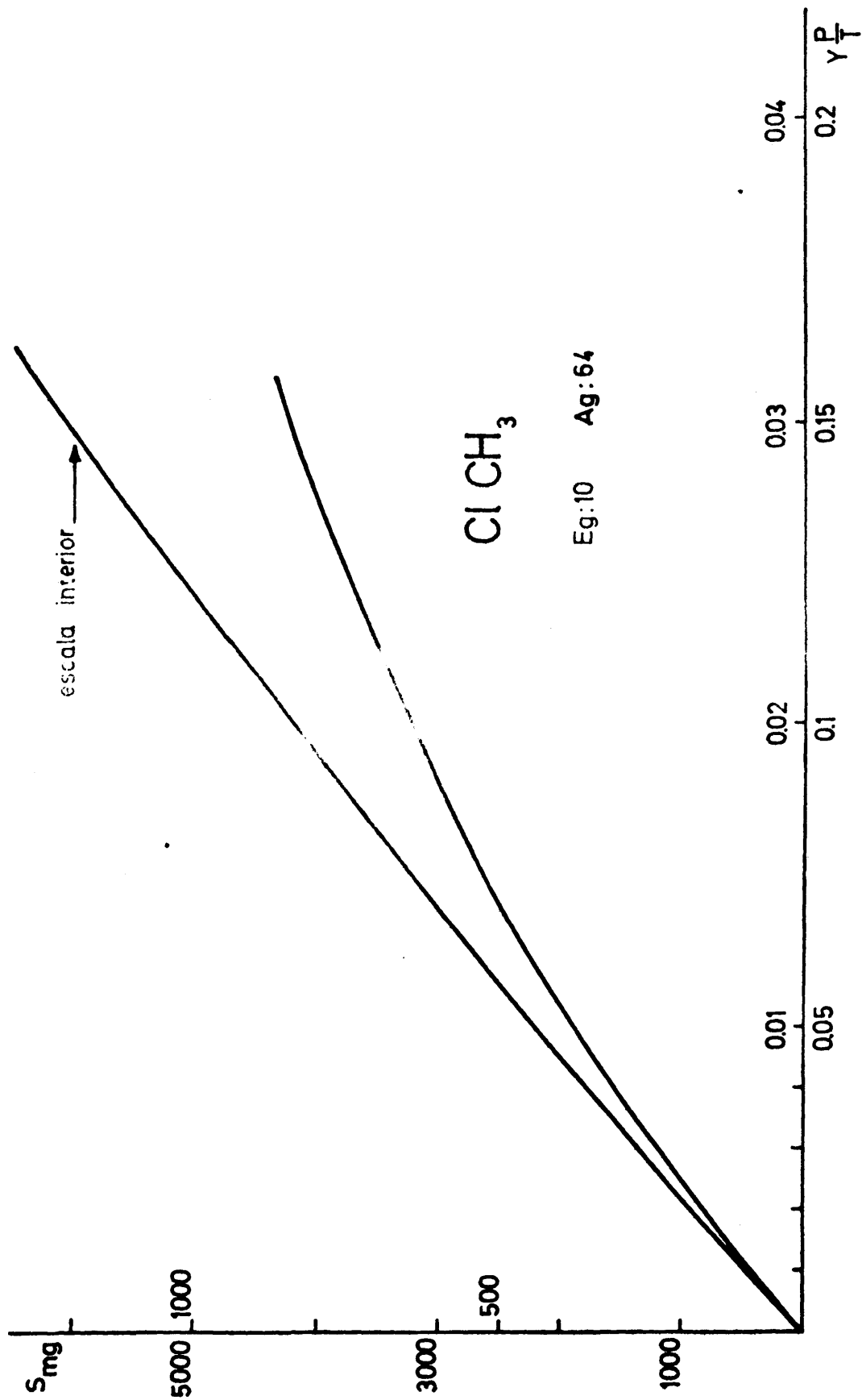


FIGURA 9.5

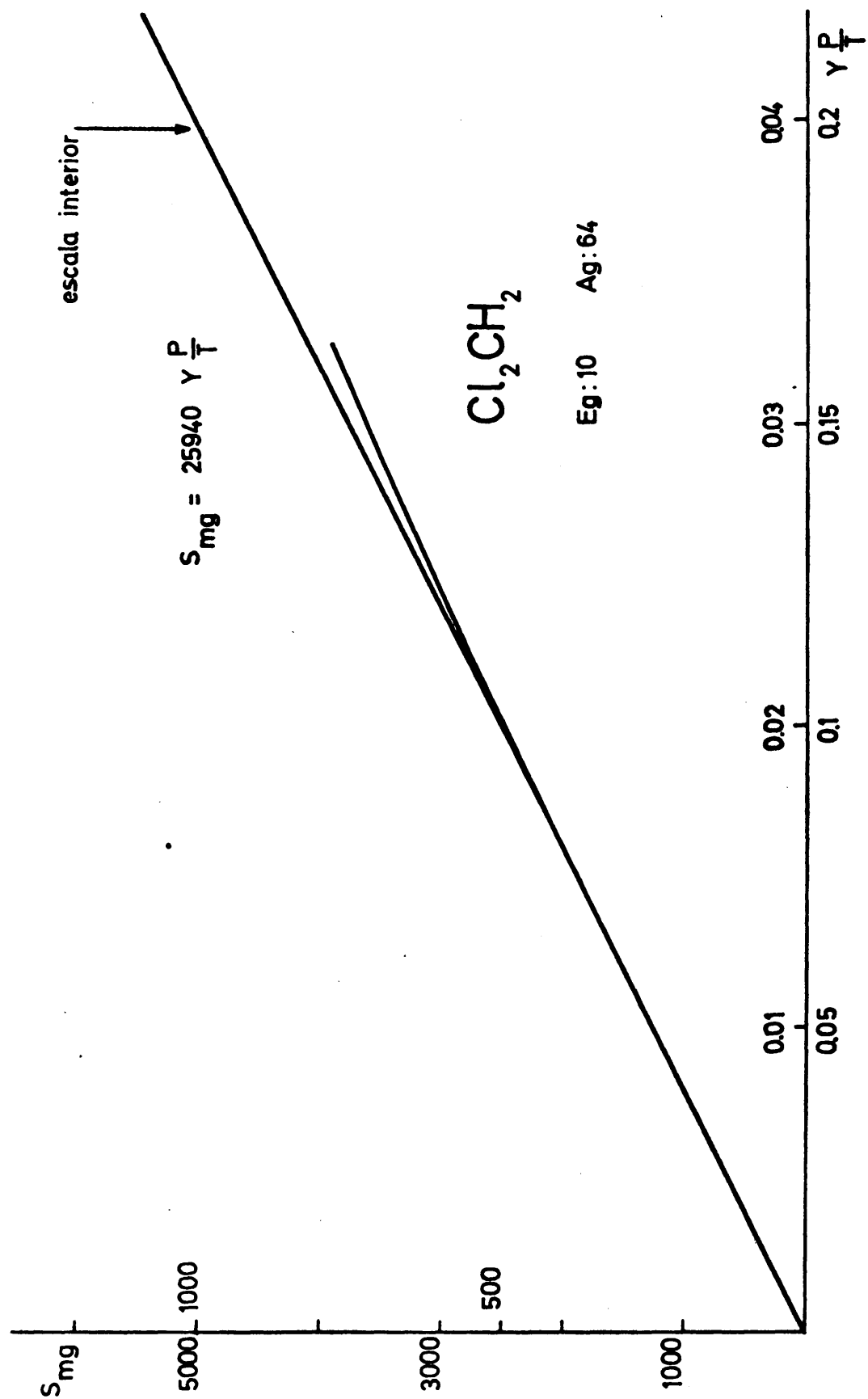


FIGURA 9.6

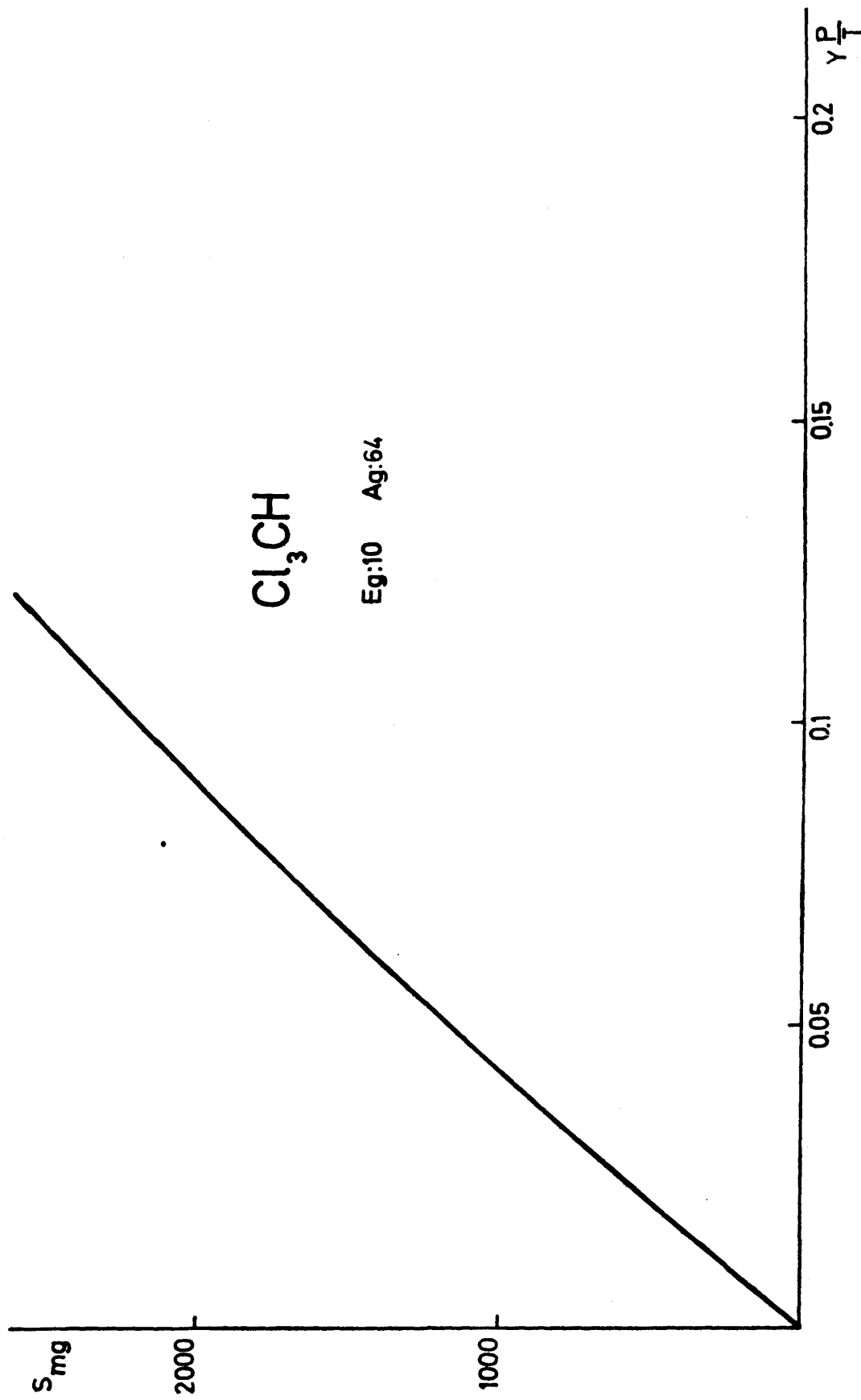


FIGURA 9.7

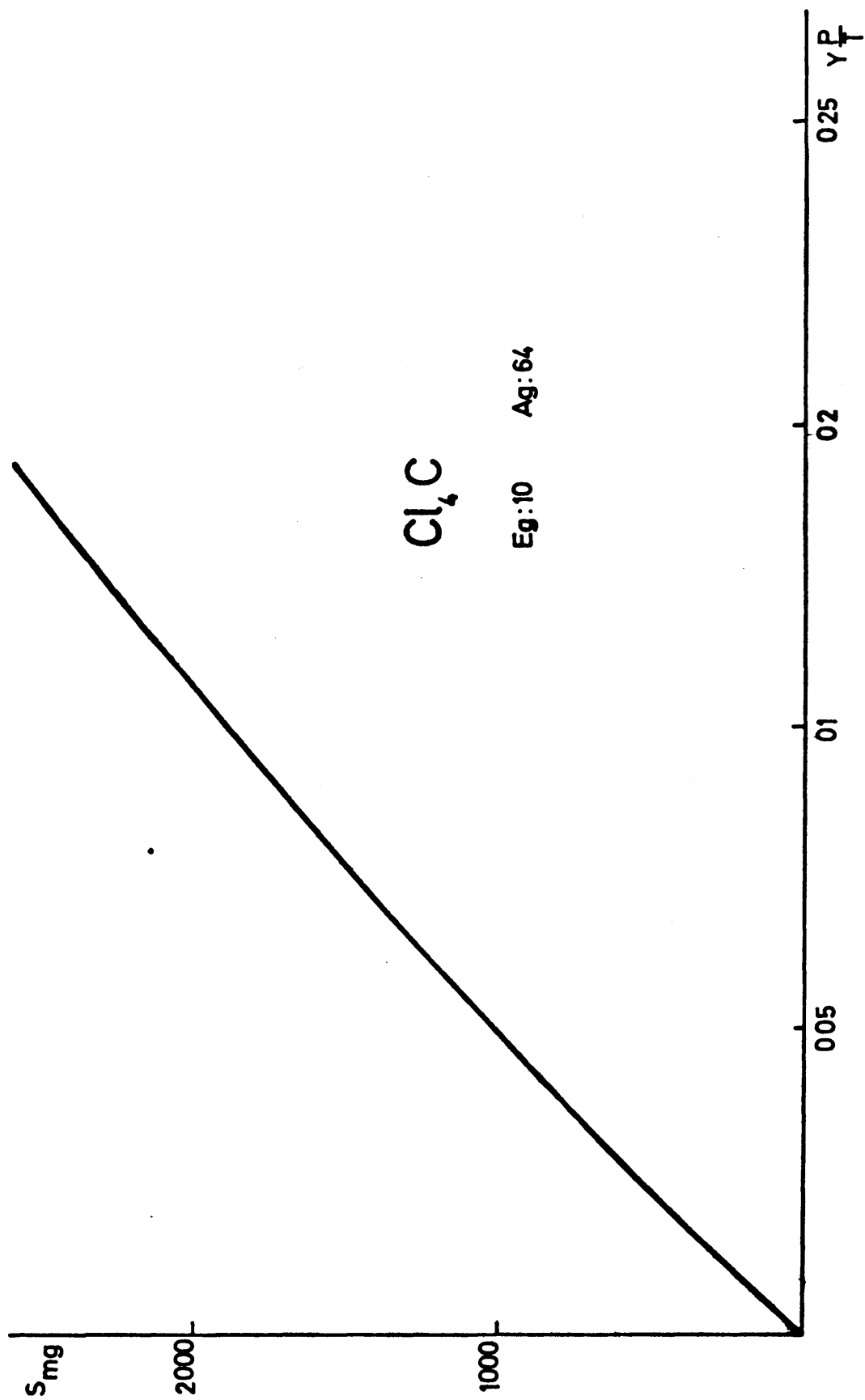


FIGURA 9.8

9.3.- METODOS DE CALCULO

9.3.1.- CALCULO DE UN EXPERIMENTO

Como ejemplo se describen los cálculos efectuados en el experimento de oxiclорación de metano nº 45 (tabla 5.8).

Las condiciones de trabajo preestablecidas son :

Temperatura $t = 400^{\circ}\text{C}$

$R_{m1} = 0.84$ moles de cloruro de hidrógeno/mol de aire.

$R_{m2} = 10.0$ moles de cloruro de hidrógeno/mol de metano.

$M/A2 = 950$ gr/(mol gr/hr)

En el reactor se colocaron 75.0722 gramos de catalizador, por tanto el caudal de metano a alimentar debía ser :

$$A2 = \frac{M}{M/A2} = 7.902 \cdot 10^{-2} \text{ mol gr/hr} = 2.195 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/s}$$

y los caudales de cloruro de hidrógeno y aire a partir de R_{m2} y R_{m1} :

$$N_H = R_{m2} \cdot A2 = (10.0) (2.195 \cdot 10^{-2}) = 0.2195 \text{ mmol/s}$$

$$N_{\text{aire}} = \frac{N_H}{R_{m1}} = \frac{(0.2195)}{0.84} = 0.2613 \text{ mmol/s}$$

Para una presión post-diafragma P_{pd} media de 765 mm de Hg y una temperatura post-diafragma t_{pd} de 29°C, los calibrados de los diafragmas C01 de metano, H1 de cloruro de hidrógeno y A2 de aire, indican unos valores para los Δh_m respectivos de :

$$\Delta h_{m_{CO}} = 144 \text{ mm de agua}$$

$$\Delta h_{m_H} = 316 \text{ mm de Rhodorshil}$$

$$\Delta h_{m_{aire}} = 122 \text{ mm de agua}$$

Los resultados del experimento fueron :

Temperatura del lecho, $t = 400^\circ\text{C}$

Masa de catalizador, $M = 75.0722 \text{ gr}$

Presión atmosférica, $P_a = 705.9 \text{ mm de Hg}$

	Metano	Cloruro de hidrógeno	Aire
Δh_m (mm de líquido)	145	314	124
P_{pd} (mm de Hg)	768	779	764
t_{pd} (°C)	29	29	29

Presión media de reacción : 758 mm Hg.

Temperatura ambiente $t_a : 28^\circ\text{C}$

Duración del experimento $\theta : 2441 \text{ s.}$

a.- Análisis de los productos de reacción :

1.- Cloruro de hidrógeno no reaccionado.

2 cm³ de la muestra M2 (500 cm³) consumieron 13.10 cm³ de solución de nitrato de plata 0.1 N

0.9996), por tanto :

$$\begin{aligned}\text{cloruro de hidrógeno libre} &= (13.10)(0.1)(0.9996)(500/2) = \\ &= 327.37 \text{ mmoles.}\end{aligned}$$

ii.- Cloro no reaccionado.

10 cm³ de la muestra M3 (250 cm³) consumieron 7.10 cm³ de solución de nitrato de plata 0.1 N (f = 0.9996), por tanto :

$$\text{cloro libre} = (7.10)(0.1)(0.9996)(250/10) = 17.74 \text{ átomos-gramo.}$$

iii.- Metano y clorometanos.

En la siguiente figura se incluyen los resultados del análisis cromatográfico efectuado durante el experimento nº 45. El significado de las variables que se indican, es el siguiente :

- t_a - temperatura ambiente (°C)
- t_v - temperatura de la corriente gaseosa a la salida del sistema de inyección (°C)
- P_a - presión atmosférica (mm de Hg)
- V - volumen del medidor de gases utilizado (cm³)
- θ - tiempo para desalojar un volumen de gases igual al del medidor (s)
- ΔP - presión manométrica de alimentación de muestra al sistema de inyección (mm de columna de agua)
- v - velocidad de avance del papel registrador
- E - escala de medida utilizada
- A - atenuación de la señal de salida del amplificador del cromatógrafo

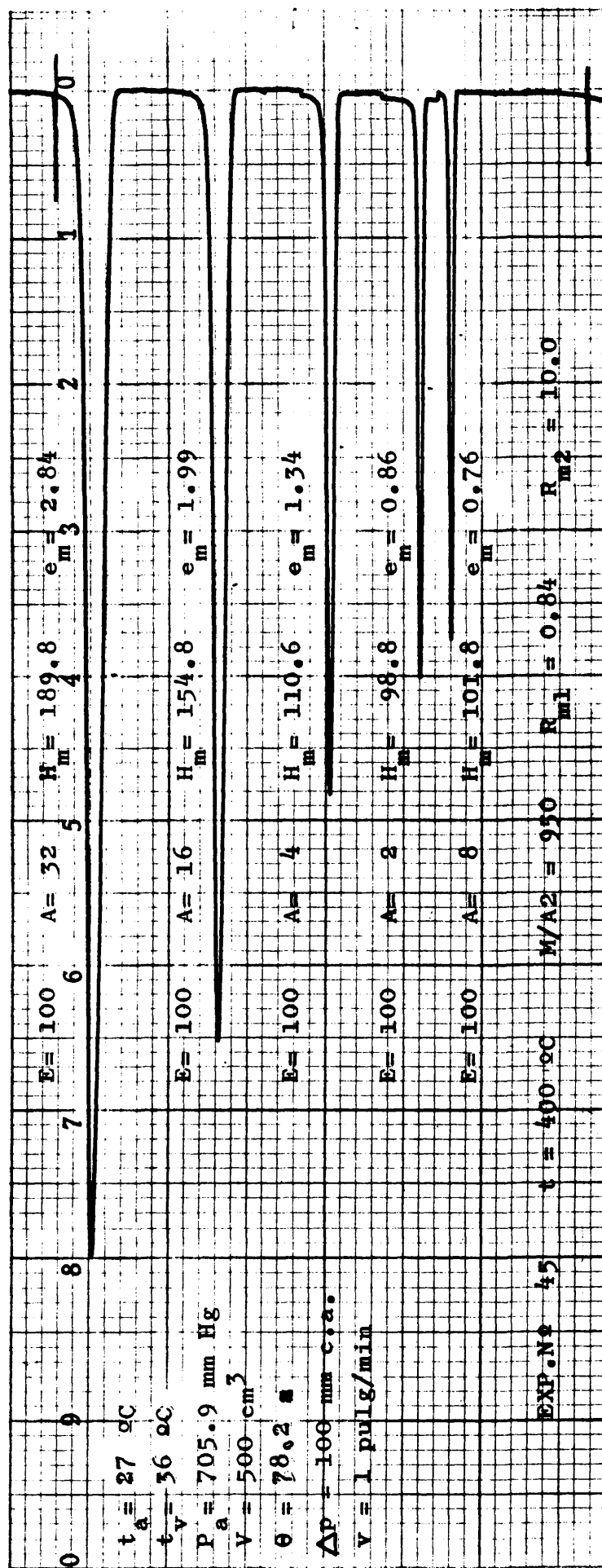


FIGURA 9.9

H_m - altura del pico cromatográfico (mm) (valor medio de cuatro inyecciones en régimen estacionario)

e_m - espesor (en la altura media) del pico cromatográfico (mm) (valor medio de cuatro inyecciones en régimen estacionario).

- Tetracloruro de carbono

El area media del pico resulta ser :

$$S_{mp} = H_m \cdot e_m = (189.8)(2.84) = 539.03 \text{ mm}^2$$

El area media, corregida con el factor de escala utilizado (f) :

$$S_m = S_{mp} \cdot f = S_{mp} (E \cdot A) = (539.03)(100)(32) = 1.7249 \cdot 10^6 \text{ mm}^2$$

El area media, corregida con el factor de escala del calibrado resulta finalmente :

$$S_{mg} = S_m / (E_g \times A_g) = 1.7249 \cdot 10^6 / (10 \cdot 64) = 2695 \text{ mm}^2$$

La gráfica 9.8 da un valor para la función

$\gamma \frac{P}{T}$ de :

$$F_{C4} = \left(\gamma \frac{P}{T} \right)_{C4} = 0.15$$

Análogamente, para los demás hidrocarburos se tiene :

- Cloroformo

$$S_{mg} = 770.1 \quad (\text{gráfica 9.7})$$

$$F_{C3} = \left(\gamma \frac{P}{T} \right)_{C3} = 0.0327$$

- Cloruro de metileno

$$S_{mg} = 92.5 \quad (\text{gráfica 9.6})$$

$$F_{C2} = \left(Y \frac{P}{T}\right)_{C2} = 0.00357$$

- Cloruro de metilo

$$S_{mg} = 26.6 \quad (\text{gráfica 9.5})$$

$$F_{C1} = \left(Y \frac{P}{T}\right)_{C1} = 0.00045$$

- Metano

$$S_{mg} = 96.9 \quad (\text{gráfica 9.4})$$

$$F_{CO} = \left(Y \frac{P}{T}\right)_{CO} = 0.00310$$

El cociente $\frac{P}{T}$ se obtiene como sigue :

$$\frac{P}{T} = \frac{P_a + \Delta P}{273 + t_v} = \frac{705.9 + (100/13.6)}{273 + 36} = 2.3083 \frac{\text{mm Hg}}{\text{K}}$$

Como es común para el metano y los cuatro clorometanos, la fracción molar de cada componente en la fase gaseosa (muestra) será :

$$Y_{C4} = \frac{F_{C4}}{2.3083} = 6.498 \cdot 10^{-2} \quad 38.293 \text{ mmol}$$

$$Y_{C3} = \frac{F_{C3}}{2.3083} = 1.417 \cdot 10^{-2} \quad 8.348 \text{ "}$$

$$Y_{C2} = \frac{F_{C2}}{2.3083} = 1.547 \cdot 10^{-3} \quad 0.911 \text{ "}$$

$$Y_{C1} = \frac{F_{C1}}{2.3083} = 1.949 \cdot 10^{-4} \quad 0.115 \text{ "}$$

$$Y_{CO} = \frac{F_{CO}}{2.3083} = 1.343 \cdot 10^{-3} \quad 0.791 \text{ "}$$

b.- Cálculos finales :

i.- Cantidad de metano alimentado.

Con los datos experimentales : $\Delta h_{m, CO}$, $P_{pd, CO}$, $t_{pd, CO}$, M_{CO} y la ecuación de calibrado del diafragma de metano CO1 se tiene un caudal molar de metano alimentado de:

$$N_{CO} = 0.02188 \text{ mmol/s.}$$

$$\begin{aligned} \text{Metano total alimentado} &= (N_{CO})(\theta) = 0.02188 \cdot 2441 = \\ &= 53.41 \text{ mmoles.} \end{aligned}$$

ii.- Cantidad de cloruro de hidrógeno alimentado.

Con los mismos datos indicados en el apartado anterior referidos al cloruro de hidrógeno y la ecuación de calibrado del correspondiente diafragma H1 :

$$N_H = 0.2167 \text{ mmol/s.}$$

$$\begin{aligned} \text{Cloruro de hidrógeno total alimentado} &= (N_H)(\theta) = \\ &= (0.2167)(2441) = 528.86 \text{ mmoles.} \end{aligned}$$

iii.- Cantidad de aire alimentado.

Análogamente y con la ecuación de calibrado del diafragma de aire A2 :

$$N_{aire} = 0.2641 \text{ mmol/s.}$$

$$\begin{aligned} \text{Aire total alimentado} &= (N_{aire})(\theta) = (0.2641)(2441) = \\ &= 644.61 \text{ mmoles.} \end{aligned}$$

iv.- Caudal total de gas alimentado.

$$N_T = N_{CO} + N_H + N_{aire} = 53.41 + 528.86 + 644.61 =$$

$$= 0.5027 \text{ mmol/s} = 1.81 \text{ mol gr/hr.}$$

v.- Razón M/A2 y relaciones molares Rm1 y Rm2.

Siendo $A2 = N_{CO}$ se tiene que :

$$\frac{M}{A2} = \frac{75.0722}{0.02188} = 3431 \text{ gr/(mmol/s)} =$$

$$= 953.2 \text{ gr/(mol gr/hr)}$$

$$R_{m1} = \frac{N_H}{N_{aire}} = \frac{0.2167}{0.2641} = 0.820 \text{ mol gr de cloruro}$$

de hidrógeno/mol de aire

$$R_{m2} = \frac{N_H}{N_{CO}} = \frac{0.2167}{0.02188} = 9.90 \text{ mol gr de cloruro de}$$

hidrógeno/mol de metano

alimentado

vi.- Hidrocarburos producidos en la reacción.

- Caudal molar de muestra cromatográfica

$$N_T = \frac{p_a Q_T}{R T_a} = \frac{(705.9/760)(500/78.2)}{(0.082)(273 + 27)} = 0.2414 \text{ mmol/s}$$

$$n_T' = \text{Moles totales} = (N_T)(\theta) = 0.2414 \cdot 2441 =$$

$$= 589.29 \text{ mmoles.}$$

$$n_{CO}' = \text{Metano no reaccionado} = (Y_{CO})(n_T') =$$

$$= (1.343 \cdot 10^{-3})(589.29) = 0.791 \text{ mmoles.}$$

$$n_{C1}' = \text{Cloruro de metilo} = (Y_{C1})(n_T') =$$

$$= (1.949 \cdot 10^{-4})(589.29) = 0.115 \text{ mmoles.}$$

$$n_{C2}' = \text{Cloruro de metileno} = (Y_{C2})(n_T') =$$

$$= (1.547 \cdot 10^{-3})(589.29) = 0.911 \text{ mmoles.}$$

$$n'_{C3} = \text{Cloroformo} = (Y_{C3})(n_T) = (1.417 \cdot 10^{-2})(589.29) = 8.350 \text{ mmoles.}$$

$$n'_{C4} = \text{Tetracloruro de carbono} = (Y_{C4})(n_T) = (6.498 \cdot 10^{-2})(589.29) = 38.293 \text{ mmoles.}$$

$$\begin{aligned} n'_{CC} &= \text{Productos de combustión} = (\text{metano alimentado}) - \\ &\quad - n'_{CO} - n'_{C1} - n'_{C2} - n'_{C3} - n'_{C4} = \\ &= (53.41) - ((0.791) - (0.115) - (0.911) - (8.350) - (38.293)) = \\ &= 4.95 \text{ mmoles.} \end{aligned}$$

vii.- Balance global.

$$\text{Balance \%} = \frac{\text{Cl libre (ClH+Cl}_2\text{)} + \text{Cl en clorometanos}}{\text{cloruro de hidrógeno total alimentado}} (100)$$

$$\text{Cl libre} = 327.37 + 17.74 = 345.11 \text{ mmoles.}$$

$$\begin{aligned} \text{Cl en clorometanos} &= (1)(n'_{C1}) + (2)(n'_{C2}) + (3)(n'_{C3}) + (4)(n'_{C4}) = \\ &= (1)(0.115) + (2)(0.911) + (3)(8.35) + (4)(38.293) = \\ &= 180.16 \text{ mmoles.} \end{aligned}$$

$$\text{Balance \%} = \frac{(345.11) + (180.16)}{528.86} (100) = 99.32\%$$

viii.- Conversión, Selectividad y Rendimiento.

$$\begin{aligned} C = \text{Conversión \%} &= \frac{\text{metano alimentado} - \text{metano no reaccionado}}{\text{metano alimentado}} \cdot (100) = \\ &= \frac{(53.41) - (0.791)}{53.41} (100) = 98.52 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S = \text{Selectividad \%} &= \frac{\text{Clorometanos obtenidos}}{\text{metano reaccionado}} (100) = \\ &= \frac{n'_{C1} + n'_{C2} + n'_{C3} + n'_{C4}}{53.41 - 0.791} (100) = \frac{(47.67)}{(52.62)} (100) = 90.60 \% \end{aligned}$$

$$\text{Rendimiento total en clorometanos} = \frac{(C)(S)}{100} = \frac{(98.52)(90.60)}{100} = 89.26 \%$$

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento de los productos de reacción} &= n_{CO} = \\ &= \frac{n_{CO}}{\text{metano alimentado}} = \frac{0.791}{53.41} = 0.0148 \end{aligned}$$

Análogamente :

$$n_{C1} = 0.0022$$

$$n_{C2} = 0.0171$$

$$n_{C3} = 0.1563$$

$$n_{C4} = 0.7170$$

$$n_{CC} = 0.0927$$

$$\text{Total} = 1.0001$$

ix.- Grado de cloración. (x_{C1})

$$x_{C1} = \frac{(n_{C1}) + (2)(n_{C2}) + (3)(n_{C3}) + (4)(n_{C4})}{n_{C1} + n_{C2} + n_{C3} + n_{C4}} = 3.779 \text{ átomos}$$

mos gr de cloro por mol gr de clorometanos obtenido.

9.3.2.- CALCULO DE LAS PRESIONES PARCIALES EN EL REACTOR

Ya que las presiones de reacción oscilaron siempre entre 748 y 769 mm de Hg, se ha tomado, por facilitar los cálculos posteriores, una presión media de reacción para todos los experimentos de 760 mm de Hg con un

error medio menor que el 2%.

Por tratarse de un reactor integral se supondrá que la presión de un componente en el lecho, es igual a la presión existente a la salida.

Se tomará como base de cálculo, un mol de metano alimentado. Cuando se produce la reacción y teniendo en cuenta la estequiometría de la misma, se tendrá :

<u>Componente</u>	<u>Nº de moles</u>
Metano	n_{C0}
Cloruro de metilo	n_{C1}
Cloruro de metileno	n_{C2}
Cloroformo	n_{C3}
Tetracloruro de carbono	n_{C4}
Dióxido de carbono	n_{CC}
Nitrógeno	$(0.79)(Rm2/Rm1)$
Oxígeno	$(0.21)(Rm2/Rm1) - (0.5n_{C1} + n_{C2} + 1.5n_{C3} + 2n_{C4} + 2n_{CC})$
Cloruro de hidrógeno	$Rm2 - (n_{C1} + 2n_{C2} + 3n_{C3} + 4n_{C4})$
Agua	$n_{C1} + 2n_{C2} + 3n_{C3} + 4n_{C4} + 2n_{CC}$

Se tiene por tanto que el número de moles totales es :

$$n_T = n_{C0} + 0.5n_{C1} - 0.5n_{C3} - n_{C4} + (Rm2/Rm1) + Rm2 + n_{CC}$$

Las presiones parciales se han obtenido aplicando la ley de Dalton, con una presión total media de 760 mm de Hg equivalente a 1.0 atm.

9.3.3.- CALCULO DE LAS VELOCIDADES NETAS DE APARICION Y DESAPARICION DE PRODUCTOS Y REACCIONANTES

La velocidad de aparición o desaparición de un producto x, en función del rendimiento, viene dada por :

$$r_x = \frac{d n_x}{d (M/A2)}$$

o en función de las presiones parciales.

$$r'_x = \frac{d p_x}{d (M/A2)}$$

Las velocidades netas de aparición y desaparición de productos y reaccionantes se obtuvieron sobre las curvas de distribución, por medida de las correspondientes pendientes con un derivímetro de espejo, obteniéndose, para el ejemplo propuesto, los siguientes resultados :

r_{CO}	= 0.0559	mol gr/(gr·hr)
r_{C1}	= 0.0001	"
r_{C2}	= 0.0822	"
r_{C3}	= 0.2401	"
r_{C4}	= 0.3640	"
r_{CC}	= 0.0035	"

9.4.- ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO DEACON

9.4.1.- DEDUCCION DE LA ECUACION DE VELOCIDAD

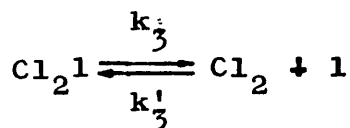
En lo que sigue, se utilizará la siguiente nomenclatura :

- b - constante de equilibrio de una reacción elemental
- K_s - constante de equilibrio de una reacción superficial (elemental)
- K - constante de equilibrio de una reacción global
- C_x - concentración de componente x absorbido
- C_1 - concentración de centros activos libres
- L - concentración total de centros activos

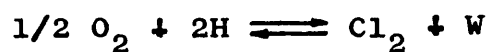
A continuación, se incluye la deducción de las ecuaciones de velocidad para los mecanismos M1 y M2, cuando controla cada una de las tres etapas químicas :

- Mecanismo M1

Reacción	Constante de equilibrio
$1/2 O_2 + 1 \xrightleftharpoons[k'_1]{k_1} O1$	$b_{O_2} = \frac{C_O}{P_{O_2}^{0.5} C_1} = \frac{k_1}{k'_1}$
$O1 + 2H \xrightleftharpoons[k'_2]{k_2} Cl_2 + W$	$K_s = \frac{C_{Cl_2} P_W}{C_O P_H^2} = \frac{k_2}{k'_2}$

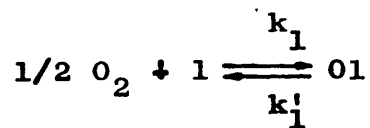


$$b_{\text{Cl}_2} = \frac{c_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{Cl}_2} c_1} = \frac{k_3}{k'_3}$$



$$K = \frac{b_{\text{O}_2} K_s}{b_{\text{Cl}_2}}$$

a) Control de la adsorción de oxígeno :

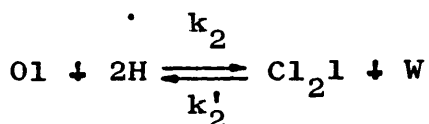


Velocidad de la etapa :

$$r = k_1 P_{\text{O}_2}^{0.5} c_1 - k'_1 c_0 \quad (1)$$

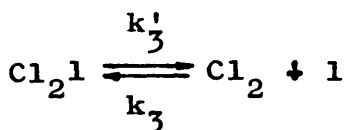
Etapas de equilibrio :

- Reacción superficial



$$K_s = \frac{c_{\text{Cl}_2\text{l}} P_{\text{W}}}{c_{\text{O}} P_{\text{H}}^2} \quad (2)$$

- Desorción de cloro



$$b_{\text{Cl}_2} = \frac{c_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{Cl}_2} c_1} \quad (3)$$

Como por otra parte :

$$L = c_0 + c_{\text{Cl}_2\text{l}} + c_1 \quad (4)$$

Despejando en (2) y (3) :

$$C_0 = \frac{C_{Cl_2} P_W}{K_s P_H^2} \quad (5)$$

$$C_{Cl_2} = b_{Cl_2} P_{Cl_2} C_1 \quad (6)$$

Sustituyendo el valor C_{Cl_2} dado por (6) en (5) :

$$C_0 = \frac{b_{Cl_2} C_1 P_W P_{Cl_2}}{K_s P_H^2} \quad (7)$$

y llevando los valores (7) y (6) a la ecuación (4) :

$$L = C_1 \left(1 + \frac{b_{Cl_2} P_W P_{Cl_2}}{K_s P_H^2} + b_{Cl_2} P_{Cl_2} \right) \quad (8)$$

despejando C_1 :

$$C_1 = \frac{L}{\left(1 + \frac{b_{Cl_2} P_W P_{Cl_2}}{K_s P_H^2} + b_{Cl_2} P_{Cl_2} \right)} \quad (9)$$

llevando finalmente los valores (7) y (9) a la ecuación (1), se tiene :

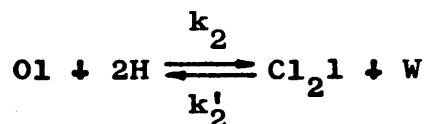
$$r = \frac{L(k_1 P_{O_2}^{0.5} - k_1' b_{Cl_2} \frac{P_W P_{Cl_2}}{K_s P_H^2})}{1 + \frac{b_{Cl_2} P_W P_{Cl_2}}{K_s P_H^2} + b_{Cl_2} P_{Cl_2}} \quad (10)$$

teniendo en cuenta ahora que :

$$b_{O_2} = \frac{k_1}{k'_1} \quad y \quad K = \frac{b_{O_2} K_s}{b_{Cl_2}}$$

$$r = \frac{k_1 L (P_{O_2}^{0.5} - (1/K) (P_W P_{Cl_2} / P_H^2))}{1 + (b_{Cl_2} / K_s) (P_W P_{Cl_2} / P_H^2) + b_{Cl_2} P_{Cl_2}} \quad (11)$$

b) Control de la reacción superficial



Velocidad de la etapa :

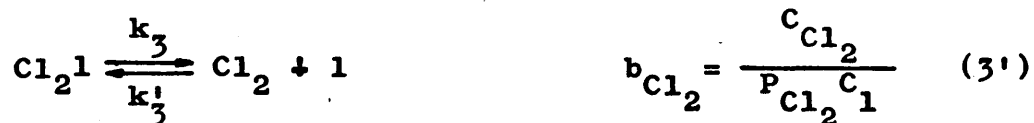
$$r = k_2 C_{O_1} P_H^2 - k'_2 C_{Cl_2 \cdot 1} P_W \quad (1')$$

Etapas de equilibrio :

- Adsorción de oxígeno



- Desorción de cloro



Como por otra parte :

$$L = C_{O_1} + C_{Cl_2 \cdot 1} + C_1 \quad (4')$$

Despejando en (2') y (3') :

$$C_0 = b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} C_1 \quad (5')$$

$$C_{Cl_2} = b_{Cl_2} P_{Cl_2} C_1 \quad (6')$$

y llevando los valores (5') y (6') a la ecuación (4') :

$$L = C_1 (1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + b_{Cl_2} P_{Cl_2}) \quad (8')$$

despejando C_1 :

$$C_1 = \frac{L}{1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + b_{Cl_2} P_{Cl_2}} \quad (9')$$

llevando finalmente los valores (5') (6') y (9') a la ecuación (1') se tiene :

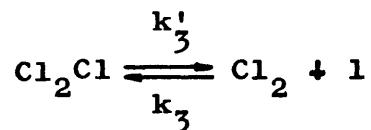
$$r = \frac{L(k_2 b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} P_H^2 - k_2' b_{Cl_2} P_{Cl_2} P_W)}{1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + b_{Cl_2} P_{Cl_2}} \quad (10')$$

teniendo en cuenta ahora que :

$$K_s = \frac{k_2}{k_2'} \quad \text{y} \quad K = \frac{b_{O_2} K_s}{b_{Cl_2}}$$

$$r = \frac{k_2 b_{O_2} L (P_{O_2}^{0.5} P_H^2 - (1/K) P_{Cl_2} P_W)}{(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + b_{Cl_2} P_{Cl_2})} \quad (11')$$

c) Control de la desorción de cloro :



Velocidad de la etapa :

$$r = k'_3 C_{\text{Cl}_2} - k_3 P_{\text{Cl}_2} C_1 \quad (1'')$$

Etapas de equilibrio :

- Adsorción de oxígeno



- Reacción superficial



Como por otra parte :

$$L = C_0 + C_{\text{Cl}_2} + C_1 \quad (4'')$$

Despejando en (2'') y (3'') :

$$C_0 = b_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5} C_1 \quad (5'')$$

$$C_{\text{Cl}_2} = \frac{K_s C_0 P_H^2}{P_W} \quad (6'')$$

sustituyendo el valor C_0 dado por (5'') en (6'') :

$$C_{\text{Cl}_2} = K_s b_{\text{O}_2} \frac{P_H^2 P_{\text{O}_2}^{0.5} C_1}{P_W} \quad (7'')$$

y llevando los valores (5") y (7") a la ecuación (4") :

$$L = C_1 \left(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + K_s b_{O_2} \frac{P_H^{2P_{O_2}^{0.5}}}{P_W} \right) \quad (8'')$$

despejando C_1 :

$$C_1 = \frac{L}{\left(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + K_s b_{O_2} \frac{P_H^{2P_{O_2}^{0.5}}}{P_W} \right)} \quad (9'')$$

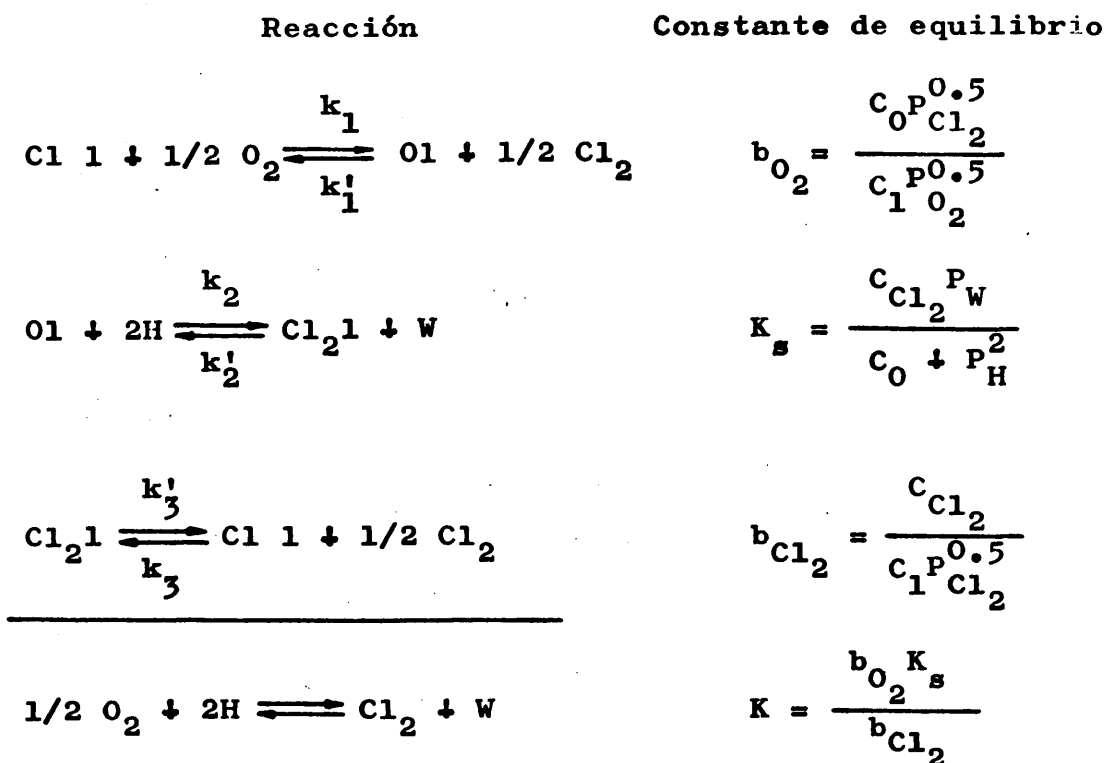
llevando finalmente los valores (7") y (9") a la ecuación (1") se tiene :

$$r = \frac{L(k'_3 K_s b_{O_2} \frac{P_H^{2P_{O_2}^{0.5}}}{P_W} - k_3 P_{Cl_2})}{\left(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + K_s b_{O_2} \frac{P_H^{2P_{O_2}^{0.5}}}{P_W} \right)} \quad (10'')$$

teniendo en cuenta ahora que :

$$b_{Cl_2} = \frac{k_3}{k'_3} \quad y \quad K = \frac{b_{O_2} K_s}{b_{Cl_2}}$$

$$r = \frac{k'_3 K_s b_{O_2} L \left(\frac{P_H^{2P_{O_2}^{0.5}}}{P_W} - (1/K) P_{Cl_2} \right)}{\left(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + K_s b_{O_2} \frac{P_H^{2P_{O_2}^{0.5}}}{P_W} \right)} \quad (11'')$$

- Mecanismo M2

La deducción de las ecuaciones de velocidad es paralela a la descrita para el mecanismo M1, por lo que las ecuaciones finales resultan ser similares a las (11) (11') y (11'') según controle una u otra de las tres reacciones elementales respectivamente.

a) Control de la adsorción de oxígeno :

Ecuación de velocidad :

$$r = \frac{k_1 L (P_{\text{O}_2}^{0.5} - (1/K) (P_{\text{W}} P_{\text{Cl}_2} / P_{\text{H}}^2))}{(1 + (b_{\text{Cl}_2} / K_s) (P_{\text{W}} P_{\text{Cl}_2}^{0.5} / P_{\text{H}}^2) - b_{\text{Cl}_2} P_{\text{Cl}_2}^{0.5})} \quad (11 \text{ a})$$

b) Control de la reacción superficial :

Ecuación de velocidad :

$$r = \frac{k_2 b_{O_2} L (P_{O_2}^{0.5} P_H^2 / P_{Cl_2}^{0.5} - (1/K) P_{Cl_2}^{0.5} P_W)}{(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} / P_{Cl_2}^{0.5} + b_{Cl_2} P_{Cl_2}^{0.5})} \quad (11' a)$$

c) Control de la desorción de cloro :

Ecuación de velocidad :

$$r = \frac{k'_3 K b_{O_2} L (P_H^2 P_{O_2}^{0.5} / P_W P_{Cl_2}^{0.5} - (1/K) P_{Cl_2}^{0.5})}{(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} / P_{Cl_2}^{0.5} + K b_{O_2} P_H^2 P_{O_2}^{0.5} / P_W P_{Cl_2}^{0.5})} \quad (11'' a)$$

TABLA 9.2

PRUEBAS DE MECANISMO DE LA REACCION DE DEACON

Mecanismo M1 .



Control de la adsorción de oxígeno Ecuación : $r = \frac{k(P_{O_2}^{0.5} - (1/K)P_W P_C / P_H^2)}{1 + (b_C/K_s)P_W P_C / P_H^2 + b_C P_C}$

Nº	Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Debe dar		Resultados
				Pendiente	Ordenada en el origen	
1	revers.	1	$\frac{r P_H^2}{P_W P_C}$	positiva	negativa	separadas las relaciones molares
2	revers.	b_C/K_s	r	positiva	negativa	no da recta
3	revers.	b_C	$\frac{r P_H^2}{P_W}$	positiva	negativa	satisfactorio
4	irrevers.	1	r	positiva	nula	muchísima dispersión

TABLA 9.2 (continuación)

Nº	Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Debe dar Pendiente	Ordenada en el origen	Resultados
5	irrevers.	b_C/K_s	r	$\frac{P_{0.5}^2 P_H}{P_W P_C}$	positiva	nula
6	irrevers.	b_C	r	$\frac{P_{0.5}^2}{P_C}$	positiva	nula
7	irrevers.	$1, (b_C/K_s)$	$\frac{P_{0.5}^2}{r}$	$\frac{P_W P_C}{P_H^2}$	positiva	positiva
8	irrevers.	$1, b_C$	$\frac{P_{0.5}^2}{r}$	P_C	positiva	positiva
9	irrevers.	$b_C, (b_C/K_s)$	$\frac{P_{0.5}^2}{r P_C}$	$\frac{P_W^2}{P_H^2}$	positiva	positiva

separadas las relaciones molares

no da recta

mucha dispersión

curvas separadas

mucha dispersión

TABLA 9.3

Control de la reacción superficial

Ecuación : $r = \frac{k(P_{O_2}^{0.5}P_H^2/P_C^{0.5} - (1/K)P_C^{0.5}P_W)}{1 + b_{O_2}P_{O_2}^{0.5}/P_C^{0.5} + b_C P_C^{0.5}}$

Nº	Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultados
10	revers.	1	$\frac{r}{\frac{P_C^{0.5}P_W}{P_H^2P_{O_2}^{0.5}}}$	positiva	negativa	separadas las relaciones molares
11	revers.	b_{O_2}	$\frac{rP_{O_2}^{0.5}}{\frac{P_C^{0.5}P_W}{P_H^2P_{O_2}^{0.5}}}$	positiva	negativa	separadas las relaciones molares
12	revers.	b_C	$\frac{r}{\frac{P_W}{P_H^2P_{O_2}^{0.5}}}$	positiva	negativa	ordenada positiva
13	irrevers.	1	$\frac{r}{\frac{P_C^{0.5}P_W}{P_H^2P_{O_2}^{0.5}}}$	positiva	nula	no da recta

TABLA 9.3 (continuación)

Nº	Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultados
14	irrevers.	b_{O_2}	r	P_H^2	positiva	nula
15	irrevers.	b_C	r	$\frac{P_{O_2}^{0.5} P_H^2}{P_C}$	positiva	nula
16	irrevers.	$1, b_{O_2}$	$\frac{P_{O_2}^{0.5} P_H^2}{r}$	$P_{O_2}^{0.5}$	positiva	positiva
17	irrevers.	$1, b_C$	$\frac{P_{O_2}^{0.5} P_H^2}{r}$	P_C	positiva	positiva
18	irrevers.	b_{O_2}, b_C	$\frac{P_H^2}{r}$	$\frac{P_C}{P_{O_2}^{0.5}}$	positiva	positiva
						curvas separadas
						separadas las relaciones molares
						mucha dispersión
						mucha dispersión
						mucha dispersión

TABLA 9.4

Control de la desorción de cloro . Ecuación : $r = \frac{k(P_{H_2O}^{2.0.5}/P_W - (1/K)P_C)}{1 + b_{O_2}P_{O_2}^{0.5} + (K_s b_{O_2})P_{H_2O}^{2.0.5}/P_W}$

Nº	Reacción	Mayor grupo	Al representar . frente a .	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultados
19	revers.	1	$\frac{r}{P_C}$	positiva	negativa	ordenada positiva
			$\frac{P_{H_2O}^{2.0.5}}{P_W P_C}$			
20	revers.	b_{O_2}	$\frac{r P_{O_2}^{0.5}}{P_C}$	positiva	negativa	ordenada positiva
			$\frac{P_{H_2O}^{2.0.5}}{P_W P_C}$			
21	revers.	$K_s b_{O_2}$	$\frac{r P_{H_2O}^{2.0.5}}{P_C P_W}$	positiva	negativa	separadas las relaciones molares
			$\frac{P_{H_2O}^{2.0.5}}{P_W P_C}$			
22	irrevers.	1	r	positiva	nula	no da recta
			$\frac{P_{H_2O}^{2.0.5}}{P_W}$			

TABLA 9.4 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a . . .	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultados
23 irrevers.	b_{O_2}	r	positiva	nula	curvas separadas
		$\frac{P_H^2}{P_W}$			
24 irrevers.	$K b_{s O_2}$	$r = cte$			no es constante
25 irrevers.	$1, b_{O_2}$	$\frac{P_H^{2,0.5}}{r P_W}$	positiva	positiva	ordenada negativa
		$\frac{P_{O_2}^{0.5}}{P_W}$			
26 irrevers.	$1, K b_{s O_2}$	$\frac{P_H^{2,0.5}}{r P_W}$	positiva	positiva	mucha dispersión
		$\frac{P_H^{2,0.5}}{P_W}$			
27 irrevers.	$b_{O_2}, K b_{s O_2}$	$\frac{P_H^2}{r P_W}$	positiva	positiva	mucha dispersión
		$\frac{P_H^2}{P_W}$			

TABLA 9.5

PRUEBAS DE MECANISMO DE LA REACCION DE DEACON

Mecanismo M2 .



Control de la adsorción de oxígeno Ecuación : $r = \frac{k(P_{O_2}^{0.5} - (1/K)P_C P_W / P_H^2)}{1 + (b_C/K_s)P_C^{0.5} P_W / P_H^2 + b_C P_C^{0.5}}$

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Debe dar		Resultados
			Pendiente	Ordenada en el origen	
1 revers.	1	$\frac{r P_H^2}{P_C P_W}$	positiva	negativa	separadas las relaciones molares
		$\frac{P_H^{2.0.5}}{P_C P_W}$			
2 revers.	b_C/K_s	$\frac{r}{P_C^{0.5}}$	positiva	negativa	ordenada positiva
		$\frac{r P_H^2}{P_C^{0.5} P_W}$			
3 revers.	b_C	$\frac{P_H^{2.0.5}}{P_C P_W}$	positiva	negativa	satisfactorio
		$\frac{r P_H^{0.5} P_W}{P_C^{0.5} P_W}$			
4 irrevers.	1	r	positiva	nula	mucha dispersión
		$P_{O_2}^{0.5}$			

TABLA 9.5 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a . . .	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultados
5 irrevers.	b_C/K_s	r	positiva	nula	curvas separadas
		$\frac{P_H^{2.0.5} P_{O2}}{P_C^{0.5} P_W}$			
6 irrevers.	b_C	r	positiva	nula	no da recta
		$\frac{P_{O2}^{0.5}}{P_C^{0.5}}$			
7 irrevers.	$l, b_C/K_s$	$\frac{P_{O2}^{0.5}}{r}$	positiva	positiva	muchas dispersión
		$\frac{P_C^{0.5} P_W}{P_H^2}$			
8 irrevers.	l, b_C	$\frac{P_{O2}^{0.5}}{r}$	positiva	positiva	ordenada negativa
		$P_C^{0.5}$			
9 irrevers.	$b_C/K_s, b_C$	$\frac{P_{O2}^{0.5}}{r P_C^{0.5}}$	positiva	positiva	muchas dispersión
		$\frac{P_W}{P_H^2}$			

TABLA 9.6

Control de la reacción superficial

$$\text{Ecuación: } r = \frac{k(P_{O_2}^{0.5} P_H^2 - (1/K) P_C P_W)}{1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + b_C P_C}$$

Nº	Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultados
10	revers.	1	$\frac{r}{P_C P_W}$	positiva	negativa	separadas las relaciones molares
11	revers.	b_{O_2}	$\frac{r P_{O_2}^{0.5}}{P_C P_W}$	positiva	negativa	separadas las relaciones molares
12	revers.	b_C	$\frac{r}{P_W}$	positiva	negativa	ordenada positiva
13	irrevers.	1	$\frac{r}{P_{O_2}^{0.5} P_H^2}$	positiva	nula	no da recta

TABLA 9.6 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a . . .	Debe dar Pendiente	Ordenada en el origen	Resultados	
14 irrevers.	b _{O2}	r	p ² _H	positiva	nula	curvas separadas
15 irrevers.	b _C	r	$\frac{p^{2,0.5}_{H^{O2}}}{p_C}$	positiva	nula	separadas las relaciones molares
16 irrevers.	1, b _{O2}	$\frac{p^2_H}{r}$	$\frac{p^{0.5}_C}{p^{0.5}_{O2}}$	positiva	positiva	pendiente negativa
17 irrevers.	1, b _C	$\frac{p^{2,0.5}_{H^{O2}}}{r p_C}$	$\frac{1}{p^{0.5}_C}$	positiva	positiva	ordenada negativa
18 irrevers.	b _{O2} , b _C	$\frac{p^{2,0.5}_{H^{O2}}}{r p_C}$	$\frac{p^{0.5}_{O2}}{p_C}$	positiva	positiva	mucha dispersión

TABLA 9.7

Control de la desorción de cloro . Ecuación : $r = \frac{k(P_{O_2}^{0.5} P_H^2 / P_W^{0.5} C - (1/K) P_C^{0.5})}{1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} / P_C^{0.5} + b_{O_2} K P_{O_2}^{0.5} P_H^2 / P_W^{0.5} C}$

Nº	Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultados
19	revers.	1	$\frac{r}{P_C^{0.5}} \frac{P_H^2 P_{O_2}^{0.5}}{P_W^{0.5} C}$	positiva	negativa	ordenada positiva
20	revers.	b_{O_2}	$\frac{r P_{O_2}^{0.5}}{P_C} \frac{P_H^2 P_{O_2}^{0.5}}{P_W^{0.5} C}$	positiva	negativa	ordenada positiva
21	irrevers.	$b_{O_2} K$	$\frac{r P_H^2 P_{O_2}^{0.5}}{P_W^{0.5} C} \frac{P_H^2 P_{O_2}^{0.5}}{P_W^{0.5} C}$	positiva	negativa	separadas las relaciones molares
22	irrevers.	1	$r \frac{P_H^2 P_{O_2}^{0.5}}{P_W^{0.5} C}$	positiva	nula	no da recta

TABLA 9.7 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a . . .	Debe dar Pendiente	Ordenada en el origen	Resultados
23 irrevers.	b_{O_2}	$r \frac{P_H^2}{P_W}$	positiva	nula	curvas separadas
24 irrevers.	$b_{O_2}^{K_s}$	$r = cte$	—	—	no es constante
25 irrevers.	$1, b_{O_2}$	$\frac{P_H^2}{r P_W}$	positiva	positiva	pendiente negativa
26 irrevers.	$1, b_{O_2}^{K_s}$	$\frac{1}{r}$	positiva	positiva	ordenada negativa
27 irrevers.	$b_{O_2}, b_{O_2}^{K_s}$	$\frac{P_H^2}{r P_W}$	positiva	positiva	mucha dispersión

TABLA 9.8

Oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro

Comprobación del mecanismo de la reacción

Cálculo de las constantes k_1 y k_2

EXP. Nº	$-r_H$	r_H^2/P_W	$P_{O_2}^{0.5} P_H^2 / P_W P_{Cl_2}$
1	0.006976	0.025590	30.0900
7	0.003699	0.007448	10.5200
13	0.002382	0.002650	3.8670
19	0.002107	0.001490	1.8770
25	0.001817	0.000886	1.0590
31	0.001548	0.000513	0.5857
2	0.009131	0.013740	16.1700
8	0.004964	0.003748	5.2910
14	0.003000	0.001090	1.7810
20	0.002586	0.000529	0.8012
26	0.002235	0.000232	0.3314
32	0.001890	0.000124	0.1871
3	0.008662	0.021840	15.5100
9	0.004770	0.006187	4.9940
15	0.002840	0.001820	1.6000
21	0.002126	0.000814	0.7304
27	0.001441	0.000323	0.3330
33	0.000998	0.000183	0.2497

TABLA 9.8 (continuación)

EXP. Nº	$-r_H$	rP_H^2/P_W	$P_{O_2}^{0.5}P_H^2/P_WP_{Cl_2}$
4	0.010630	0.009863	7.3480
10	0.005658	0.002475	2.3310
16	0.003096	0.000596	0.7416
22	0.002429	0.000241	0.3153
28	0.001468	0.000075	0.1385
34	0.000945	0.000034	0.0929
5	0.009590	0.018990	10.1900
11	0.005228	0.005182	3.2240
17	0.003048	0.001349	0.9123
23	0.002044	0.000527	0.4073
29	0.000945	0.000158	0.2205
35	0.000472	0.000068	0.1785
6	0.013590	0.011830	6.6020
12	0.008287	0.002652	1.4820
18	0.003307	0.000299	0.2789
24	0.000857	0.000044	0.1395
30	0.000227	0.000010	0.1142
36	0.000001	0.000000	0.1104

9.4.2.- INTEGRACION DE LA ECUACION DE VELOCIDAD

Obtenida la ecuación de velocidad, dada en forma diferencial por la expresión :

$$- \frac{d n_H}{d (M/Al)} = k_1 \frac{P_{O_2}^{0.5}}{P_{Cl_2}} - k_2 \frac{P_W}{P_H^2} \quad (1)$$

y teniendo en cuenta las relaciones estequiométricas que conducen a expresar el número de moles de cada componente en función del número de moles de cloruro de hidrógeno presentes, según :

$$n_{ClH} = n_H$$

$$n_{Cl_2} = \frac{1 - n_H}{2}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.21}{Rm1} - \frac{1 - n_H}{4}$$

$$n_{N_2} = \frac{0.79}{Rm1}$$

$$n_{H_2O} = \frac{1 - n_H}{2}$$

$$n_T = \frac{1}{Rm1} + \frac{3}{4} + \frac{n_H}{4}$$

Se puede sustituir la presión parcial de cada componente i , por el producto de su fracción molar, n_i/n_T , por la presión total P , con lo que la ecuación de velocidad quedará en la forma :

$$\begin{aligned}
 - \frac{d n_H}{d (M/Al)} &= k_1 \frac{\left(\frac{0.21}{R_{ml}} - \frac{1 - n_H}{4} \right)^{0.5} \cdot \left(\frac{n}{n_T} \right)^{0.5}}{\frac{1 - n_H}{2} \cdot \frac{n}{n_T}} - \\
 &- k_2 \frac{\frac{1 - n_H}{2} \cdot \frac{n}{n_T}}{n_H^2 \cdot \left(\frac{n}{n_T} \right)^2} \quad (2)
 \end{aligned}$$

o bien :

$$\begin{aligned}
 \frac{d n_H}{d (M/Al)} &= k_2 \frac{1 - n_H}{n_H^2} \cdot \frac{n_T}{2} - \\
 &- k_1 \left(\frac{0.21}{R_{ml}} - \frac{1 - n_H}{4} \right)^{0.5} \frac{1}{1 - n_H} \cdot 2 \left(\frac{n_T}{n} \right)^{0.5} \quad (3)
 \end{aligned}$$

TABLA 9.9

Integración de las ecuaciones de velocidad

$t = 3702C$ $\Delta (M/Al) = .5$ $k_1 = 0.000849$ $k_2 = 0.000297$

Relación molar 0,84 Relación molar 0,42

M/Al	n_H exp.	n_H calc.	n_H exp.	n_H calc.
15	0.8317	0.8315	0.7705	0.7745
30	0.7495	0.7514	0.6608	0.6681
70	0.6518	0.6257	0.5346	0.5057
105	0.5730	0.5559	0.4387	0.4271
145	0.5087	0.5002	0.3382	0.3791
175	0.4435	0.4699	0.2796	0.3615

TABLA 9.10

Integración de las ecuaciones de velocidad

$t = 385^{\circ}\text{C}$ $\Delta \text{ (M/Al)} = 5$ $k_1 = 0.001410$ $k_2 = 0.000288$

Relación molar 0.84 Relación molar 0.42

M/Al	n_{H} exp.	n_{H} calc.	n_{H} exp.	n_{H} calc.
15	0.7823	0.7841	0.6956	0.7033
30	0.6782	0.6844	0.5668	0.5724
70	0.5555	0.5327	0.4296	0.3852
105	0.4675	0.4545	0.3327	0.3178
145	0.3831	0.3991	0.2510	0.2943
175	0.3539	0.3737	0.2164	0.2899

TABLA 9.11

Integración de las ecuaciones de velocidad

$t = 4000^{\circ}\text{C}$

$\Delta (M/A1) = 5$

$k_1 = 0.001864$

$k_2 = 0.000281$

Relación molar 0.84

Relación molar 0.42

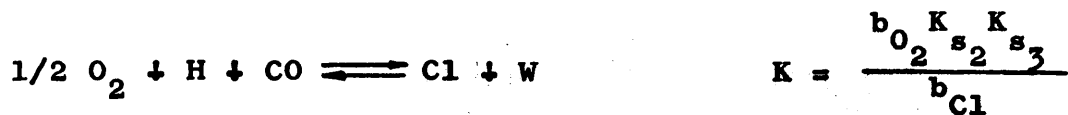
M/A1	n_H exp.	n_H calc.	n_H exp.	n_H calc.
15	0.7466	0.7484	0.6844	0.6752
30	0.6324	0.6379	0.5126	0.5221
70	0.4921	0.4730	0.3198	0.3216
105	0.4041	0.3938	0.2518	0.2704
145	0.3413	0.3443	0.2339	0.2602
175	0.3209	0.3253	0.2312	0.2591

9.5.- ESTUDIO CINETICO DE LA OXICLORACION DE METANO

9.5.1.- DEDUCCION DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD

Por análogo razonamiento al utilizado en el apartado 9.4.1 y aceptando la nomenclatura allí indicada , la deducción de las ecuaciones de velocidad para el mecanismo de oxiclорación de metano conduce según controle cada una de las cuatro etapas químicas elementales, a lo siguiente :

<u>Reacción</u>	<u>Constante de equilibrio</u>
$\frac{1}{2} O_2 + I \xrightleftharpoons[k'_1]{k_1} OI$	$b_{O_2} = \frac{C_O}{P_{O_2}^{0.5} C_I}$
$OI + 2H \xrightleftharpoons[k'_2]{k_2} Cl_2 I + W$	$K_{s_2} = \frac{C_{Cl_2} P_W}{C_O P_H^2}$
$CO + Cl_2 I \xrightleftharpoons[k'_3]{k_3} Cl I + H$	$K_{s_3} = \frac{C_{Cl} P_W}{P_{CO} C_{Cl_2}}$
$Cl I \xrightleftharpoons[k_4]{k'_4} Cl + I$	$b_{Cl} = \frac{C_{Cl}}{P_{Cl} C_I}$



a) Control de la adsorción de oxígeno :

Ecuación de velocidad :

$$r = \frac{k_1 L (P_{O_2}^{0.5} - (1/K) P_{Cl} P_W / P_{CO} P_H)}{(1 + b_{Cl} P_{Cl} + (b_{Cl}/K_{s_3}) P_{Cl} P_H / P_{CO} + (b_{O_2}/K) P_{Cl} P_W / P_{CO} P_H)}$$

b) Control de la reacción superficial 2 :

Ecuación de velocidad :

$$r = \frac{k_2 b_{O_2} L (P_{O_2}^{0.5} P_H^2 - (1/K) P_{Cl} P_H P_W / P_{CO})}{(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + b_{Cl} P_{Cl} + (b_{Cl}/K_{s_3}) P_{Cl} P_H / P_{CO})}$$

c) Control de la reacción superficial 3 :

Ecuación de velocidad :

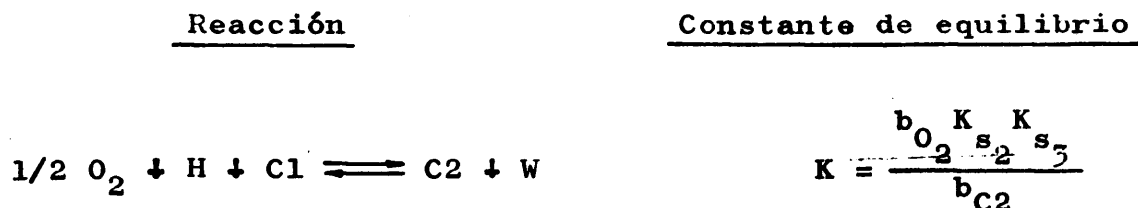
$$r = \frac{k_3 b_{O_2} K_{s_2} L (P_{CO} P_{O_2}^{0.5} P_H^2 / P_W - (1/K) P_{Cl} P_H)}{(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + b_{Cl} P_{Cl} + b_{O_2} K_{s_2} P_{O_2}^{0.5} P_H^2 / P_W)}$$

d) Control de la desorción de cloruro de metilo :

Ecuación de velocidad :

$$r = \frac{k_4 b_{O_2} K_{s_2} K_{s_3} L (P_{O_2}^{0.5} P_H P_{CO} / P_W - (1/K) P_{Cl})}{(1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + K_{s_2} b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} P_H^2 / P_W + K_{s_3} K_{s_2} b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} P_H P_{CO} / P_W)}$$

Similarmente las ecuaciones de velocidad de las restantes reacciones de oxiclорación, resultan ser :



a') Control de la adsorción de oxígeno :

Ecuación de velocidad análoga a la del apartado a) cambiando :

C0 por C1 y
C1 por C2

b') Control de la reacción superficial 2 :

Ecuación de velocidad análoga a la del apartado b) cambiando :

C0 por C1 y
C1 por C2

c') Control de la reacción superficial 3 :

Ecuación de velocidad análoga a la del apartado c) cambiando :

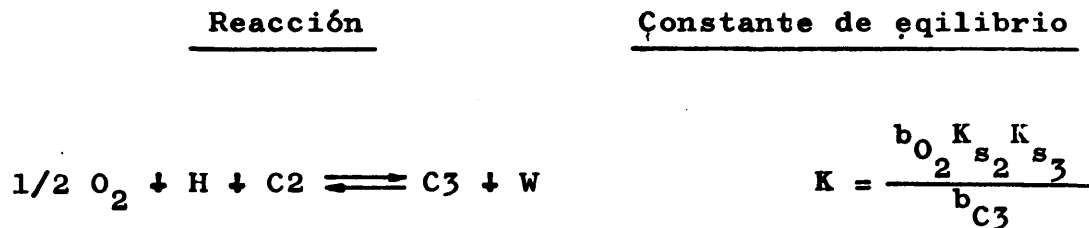
C0 por C1 y
C1 por C2

d') Control de la desorción de cloruro de metileno :

Ecuación de velocidad análoga a la del apartado d) cambiando :

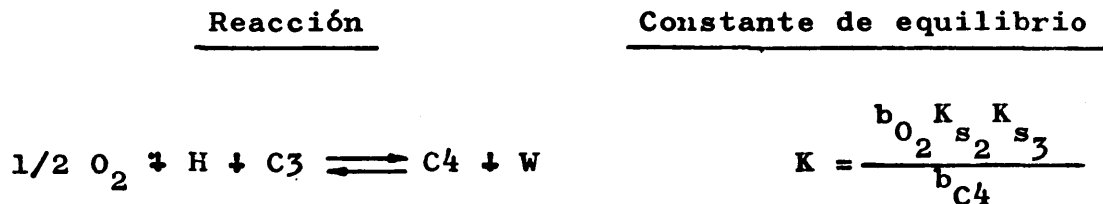
C0 por C1 y
C1 por C2

De la misma manera :



Ecuaciones de velocidad análogas a las de los apar-
tados a), b), c) y d), cambiando :

C0 por C2 y
C1 por C3



Ecuaciones de velocidad análogas a la de los apar-
tados a), b), c) y d), cambiando :

C0 por C3 y
C1 por C4

TABLA 9.12

PRUEBAS DE MECANISMO DE LA OXICLORACION DE METANO



Control de la adsorción de oxígeno

$$\text{Ecuación : } r = \frac{k(P_{O_2}^{0.5} - (1/K)P_{Cl}P_W/P_{CO}P_H)}{1 + b_{Cl}P_{Cl} + (b_{Cl}/K_{s3})P_{Cl}P_H/P_{CO} + (b_{Cl}/K_{s2}K_{s3})P_{Cl}P_W/P_{CO}P_H}$$

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Debe dar Ordenada Pendiente en origen	Resultados
1 revers.	1	$\frac{rP_{CO}P_H}{P_{Cl}P_W}$	$\frac{P_{O_2}^{0.5}P_{CO}P_H}{P_{Cl}P_W}$	positiva negativa satisfactorio
2 revers.	b_{Cl}	$\frac{rP_{CO}P_H}{P_W}$	$\frac{P_{O_2}^{0.5}P_{CO}P_H}{P_{Cl}P_W}$	relaciones molares separadas
3 revers.	b_{Cl}/K_{s3}	$\frac{rP_H^2}{P_W}$	$\frac{P_{O_2}^{0.5}P_{CO}P_H}{P_{Cl}P_W}$	relaciones molares separadas
4 revers.	$b_{Cl}/K_{s2}K_{s3}$	r	$\frac{P_{O_2}^{0.5}P_{CO}P_H}{P_{Cl}P_W}$	ordenada positiva

TABLA 9.12 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a	Debe dar Ordenada Pendiente en origen	Resultados
5 irrevers.	1	r	$\frac{P_{O_2}^{0.5}}{P_{Cl}}$ positiva nula	mucha dispersión
6 irrevers.	b_{Cl}	r	$\frac{P_{O_2}^{0.5}}{P_{Cl}}$ positiva nula	pendiente negativa
7 irrevers.	b_{Cl}/K_{s3}	r	$\frac{P_{O_2}^{0.5} P_{CO^H}^H}{P_{Cl} P_H}$ positiva nula	curvas separadas
8 irrevers.	$b_{Cl}/K_{s2} K_{s3}$	r	$\frac{P_{O_2}^{0.5} P_{CO^H}^H}{P_{Cl} P_W}$ positiva nula	no da recta
9 irrevers.	1, b_{Cl}	$\frac{P_{O_2}^{0.5}}{r}$	P_{Cl} positiva positiva	pendiente negativa

TABLA 9.12 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Debe dar Ordenada Pendiente en origen	Resultados
10 irrevers.	$1, b_{Cl}/K_{s3}$	$\frac{P_{O2}^{0.5}}{r} \cdot \frac{P_{Cl} P_H}{P_{CO}}$	positiva positiva	mucha dispersión
11 irrevers.	$1, b_{Cl}/K_{s2} K_{s3}$	$\frac{P_{O2}^{0.5}}{r} \cdot \frac{P_{Cl} P_W}{P_{CO} P_H}$	positiva positiva	ordenada negativa
12 irrevers.	$b_{Cl}, b_{Cl}/K_{s3}$	$\frac{P_{O2}^{0.5}}{r P_{Cl}} \cdot \frac{P_H}{P_{CO}}$	positiva positiva	ordenada negativa
13 irrevers.	$b_{Cl}, b_{Cl}/K_{s2} K_{s3}$	$\frac{P_{O2}^{0.5}}{r P_{Cl}} \cdot \frac{P_W}{P_{CO}}$	positiva positiva	ordenada negativa
14 irrevers.	$b_{Cl}/K_{s3}, b_{Cl}/K_{s2} K_{s3}$	$\frac{P_{CO}^{0.5} P_{O2}^{0.5}}{r P_{Cl} P_H} \cdot \frac{P_W}{P_H}$	positiva positiva	ordenada negativa

TABLA 9.13

Control de la reacción superficial

$$\text{Ecuación : } r = \frac{k(P_{O_2}^{0.5}P_H^2 - (1/K)P_{Cl}P_W/P_{CO})}{1 + b_{O_2}P_{O_2}^{0.5} + b_{Cl}P_{Cl} + (b_{Cl}/K_{s3})P_{Cl}P_H/P_{CO}}$$

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a	Debe dar Ordenada Pendiente en origen	Resultados
15 revers.	1	$\frac{r}{P_{O_2}^{0.5}P_H^2}$	$\frac{P_{Cl}P_W}{P_{CO}P_H^{0.5}}$ negativa positiva	mucha dispersión
16 revers.	b_{O_2}	$\frac{r}{P_H^2}$	$\frac{P_{Cl}P_W}{P_{CO}P_H^{0.5}}$ negativa positiva	mucha dispersión
17 revers.	b_{Cl}	$\frac{rP_{Cl}}{P_{O_2}^{0.5}P_H^2}$	$\frac{P_{Cl}P_W}{P_{CO}P_H^{0.5}}$ negativa positiva	mucha dispersión
18 revers.	b_{Cl}/K_{s3}	$\frac{rP_{Cl}}{P_{O_2}^{0.5}P_H^2P_{CO}}$	$\frac{P_{Cl}P_W}{P_{CO}P_H^{0.5}}$ negativa positiva	mucha dispersión

TABLA 9.13 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Debe dar Ordenada Pendiente en origen	Resultados
19 irrevers.	1	r	$0.5p_H^2$ p_{O_2}	curvas separadas
20 irrevers.	b_{O_2}	r	p_H^2	curvas separadas
21 irrevers.	b_{Cl}	r	$\frac{0.5p_H^2}{p_{Cl}}$	mucha dispersión
22 irrevers.	b_{Cl}/K_{s3}	r	$\frac{0.5p_H^2 p_{CO}}{p_{Cl}}$	no da recta
23 irrevers.	1, b_{O_2}	$\frac{p_H^2}{r}$	$\frac{1}{0.5 p_{O_2}}$	ordenada negativa

TABLA 9.13 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Debe dar Ordenada Pendiente en origen	Resultados
24 irrevers.	$1, b_{Cl}$	$\frac{P_{O_2}^{0.5} P_H^2}{r}$	P_{Cl} positiva positiva	pendiente negativa
25 irrevers.	$1, b_{Cl}/K_{s3}$	$\frac{P_{O_2}^{0.5} P_H^2}{r}$	$\frac{P_{Cl} P_H}{P_{CO}}$ positiva positiva	ordenada negativa
26 irrevers.	b_{O_2}, b_{Cl}	$\frac{P_H^2}{r}$	$\frac{P_{Cl}}{P_{O_2}^{0.5}}$ positiva positiva	pendiente negativa
27 irrevers.	$b_{O_2}, b_{Cl}/K_{s3}$	$\frac{P_H^2}{r}$	$\frac{P_{Cl} P_H}{P_{O_2}^{0.5} P_{CO}}$ positiva positiva	ordenada negativa
28 irrevers.	$b_{Cl}, b_{Cl}/K_{s3}$	$\frac{P_{O_2}^{0.5} P_H^2}{r P_{Cl}}$	$\frac{P_H}{P_{CO}}$ positiva positiva	ordenada negativa

TABLA 9.14

Control de la reacción superficial

$$\text{Ecuación : } r = \frac{k(P_{CO}^{0.5}P_{O_2}^{0.5}P_H^2/P_W - (1/K)P_{Cl}P_H)}{1 + b_{O_2}P_{O_2}^{0.5} + b_{Cl}P_{Cl} + (b_{O_2}K_{s2})P_{O_2}^{0.5}P_H^2/P_W}$$

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a	Debe dar Pendiente en origen	Resultados
29 revers.	1	$\frac{r}{P_{Cl}P_H}$	$\frac{P_{CO}^{0.5}P_H}{P_{Cl}P_W}$	ordenada positiva
30 revers.	b_{O_2}	$\frac{r}{P_{Cl}P_H}$	$\frac{P_{CO}^{0.5}P_H}{P_{Cl}P_W}$	ordenada positiva
31 revers.	b_{Cl}	$\frac{r}{P_H}$	$\frac{P_{CO}^{0.5}P_H}{P_{Cl}P_W}$	ordenada positiva
32 revers.	$b_{O_2}K_{s2}$	$\frac{rP_{O_2}^{0.5}P_H}{P_{Cl}P_W}$	$\frac{P_{CO}^{0.5}P_H}{P_{Cl}P_W}$	relaciones molares separadas

TABLA 9.14 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Debe dar Ordenada Pendiente en origen	Resultados
33 irrevers.	1	$r \frac{P_{CO}^{0.5} P_{O_2}^2}{P_W}$	positiva	nula no da recta
34 irrevers.	b _{O2}	$r \frac{P_{CO}^2 P_H^2}{P_W}$	positiva	nula relaciones molares separadas
35 irrevers.	b _{Cl}	$r \frac{P_{CO}^{0.5} P_{O_2}^2}{P_{Cl} P_W}$	positiva	nula no da recta
36 irrevers.	b _{O2} K _{s2}	r	positiva	nula curvas separadas
37 irrevers.	1, b _{O2}	$\frac{P_{CO}^2 P_H^2}{r P_W}$	positiva	positiva pendiente negativa

TABLA 9.14 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a . . .	Debe dar Ordenada Pendiente en origen	Resultados
38 irrevers.	1, b _{Cl}	$\frac{P_{Cl} P_W}{P_{CO} P_{O_2}^2} \frac{P_{CO} P_{O_2}^{0.5} P_H^2}{P_{Cl} P_W}$	positiva positiva	pendiente negativa
39 irrevers.	1, b _{O₂} K _{s2}	$\frac{P_{CO}}{r}$	positiva positiva	mucha dispersión
40 irrevers.	b _{O₂} , b _{Cl}	$\frac{P_{CO} P_H^2}{r P_W}$	positiva positiva	pendiente negativa
41 irrevers.	b _{O₂} , b _{O₂} K _{s2}	$\frac{P_{CO}}{r}$	positiva positiva	mucha dispersión
42 irrevers.	b _{Cl} , b _{O₂} K _{s2}	$\frac{P_{CO}}{r} \frac{P_{Cl} P_W}{P_{O_2}^{0.5} P_H^2}$	positiva positiva	mucha dispersión

TABLA 9.15

Control de la desorción de cloruro de metilo

$$\text{Ecuación : } r = \frac{k(P_{O_2}^{0.5} P_{H^2CO} / P_W - (1/K) P_{Cl}}{1 + b_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + (b_{O_2} K_{s2}) P_{O_2}^{0.5} P_{H^2CO} / P_W + (b_{O_2} K_{s2} K_{s3}) P_{O_2}^{0.5} P_{H^2CO} / P_W}$$

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a	Debe dar Pendiente en origen	Resultados
43 revers.	1	$\frac{r}{P_{Cl}} \quad \frac{P_{O_2}^{0.5} P_{H^2CO}}{P_W P_{Cl}}$	positiva negativa	ordenada positiva
44 revers.	b_{O_2}	$\frac{r P_{O_2}^{0.5}}{P_{Cl}} \quad \frac{P_{O_2}^{0.5} P_{H^2CO}}{P_W P_{Cl}}$	positiva negativa	ordenada positiva
45 revers.	$b_{O_2} K_{s2}$	$\frac{r P_{O_2}^{0.5} P_H}{P_W P_{Cl}} \quad \frac{P_{O_2}^{0.5} P_{H^2CO}}{P_W P_{Cl}}$	positiva negativa	ordenada positiva
46 revers.	$b_{O_2} K_{s2} K_{s3}$	$\frac{r P_{O_2}^{0.5} P_{H^2CO}}{P_W P_{Cl}} \quad \frac{P_{O_2}^{0.5} P_{H^2CO}}{P_W P_{Cl}}$	positiva negativa	ordenada positiva

TABLA 9.15 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a	Debe dar Ordenada pendiente en origen	Resultados
47 irrevers.	1	r	$\frac{0.5 P_{O_2} P_H P_{CO}}{P_W}$ positiva	nula relaciones molares separadas
48 irrevers.	b_{O_2}	r	$\frac{P_H P_{CO}}{P_W}$ positiva	nula no da recta
49 irrevers.	$b_{O_2} K_{s2}$	r	$\frac{P_{CO}}{P_H}$ positiva	nula curvas separadas
50 irrevers.	$b_{O_2} K_{s2} K_{s3}$	$r = cte$	—	no es constante
51 irrevers.	$1, b_{O_2}$	$\frac{P_H P_{CO}}{r P_W}$	$\frac{1}{0.5 P_{O_2}}$ positiva	ordenada negativa

TABLA 9. 15 (continuación)

Nº Reacción	Mayor grupo	Al representar frente a .	Debe dar Ordenada Pendiente en origen	Resultados
52 irrevers.	$1, b_{O_2} K_{s2}$	$\frac{P_{CO}}{r P_H}$	$\frac{P_W}{0.5 P_H^2}$	ordenada negativa
53 irrevers.	$1, b_{O_2} K_{s2} K_{s3}$	$\frac{1}{r}$	$\frac{P_W}{0.5 P_H^2 P_{CO}}$	pendiente negativa
54 irrevers.	$b_{O_2}, b_{O_2} K_{s2}$	$\frac{P_{CO}}{r P_H}$	$\frac{P_W}{P_H^2}$	mucha dispersión
55 irrevers.	$b_{O_2}, b_{O_2} K_{s2} K_{s3}$	$\frac{1}{r}$	$\frac{P_W}{P_H^2 P_{CO}}$	mucha dispersión
56 irrevers.	$b_{O_2} K_{s2}, b_{O_2} K_{s2} K_{s3}$	$\frac{1}{r}$	$\frac{P_H}{P_{CO}}$	ordenada negativa

TABLA 9.16

Oxicloración de metano

Comprobación del mecanismo de la reacción

Cálculo de las constantes K11, K12, K21, K22, K31, K32, K41, K42

EXP.Nº	-r _{CO}	r _{C1}	r _{C2}	r _{C3}	r _{C4}
1	0.8302	0.1192	0.2512	0.2867	0.0857
2	0.4020	0.0035	0.0981	0.2071	0.0857
3	0.2438	-0.0402	0.0209	0.1281	0.1298
4	0.2254	-0.0332	-0.0122	0.1122	0.1317
5	0.1709	-0.0262	-0.0524	0.0875	0.1263
6	0.9759	0.1281	0.3249	0.3679	0.0928
7	0.4494	-0.0052	0.1104	0.2126	0.0928
8	0.2345	-0.0298	0.0035	0.1405	0.0928
9	0.1512	-0.0244	-0.0349	0.0981	0.0928
10	0.0928	-0.0332	-0.0542	0.0752	0.0928

TABLA 9.16 (continuación)

EXP.No	-r _{C0}	r _{C1}	r _{C2}	r _{C3}	r _{C4}
11	0.8421	0.1638	0.2736	0.2345	0.0699
12	0.3719	0.0297	0.0682	0.1459	0.0699
13	0.1853	-0.0105	0.0244	0.1086	0.0612
14	0.1405	-0.0262	0.0035	0.0963	0.0542
15	0.0787	-0.0454	-0.0105	0.0699	0.0664
16	0.8156	0.1638	0.2811	0.2905	0.0928
17	0.4411	0.0001	0.0910	0.1727	0.0928
18	0.3076	-0.0244	0.0349	0.1104	0.0805
19	0.2309	-0.0367	0.0017	0.0840	0.0840
20	0.1263	-0.0367	-0.0524	0.0384	0.0769

TABLA 9.16 (continuación)

EXP. Nº	-r _{CO}	r _{C1}	r _{C2}	r _{C3}	r _{C4}
21	1.0686	0.1051	0.2736	0.4163	0.2144
22	0.4390	-0.0052	-0.0192	0.2180	0.2235
23	0.2290	-0.0157	-0.0664	0.0892	0.2345
24	0.1709	-0.0227	-0.0717	0.0297	0.2475
25	0.0875	-0.0314	-0.0454	-0.0945	0.2568
26	1.2572	0.0805	0.2642	0.5073	0.2717
27	0.4536	-0.0297	-0.0787	0.2162	0.3134
28	0.1962	-0.0542	-0.1281	0.0384	0.3288
29	0.1228	-0.0192	-0.1192	-0.0787	0.3153
30	0.0559	-0.0349	-0.0577	-0.1638	0.2754

TABLA 9.16 (continuación)

EXP.Nº	-r _{C0}	r _{C1}	r _{C2}	r _{C3}	r _{C4}
31	0.9195	0.1228	0.2401	0.3327	0.1317
32	0.3939	0.0070	0.0559	0.1548	0.1299
33	0.2016	-0.0157	-0.0017	0.0594	0.0998
34	0.1334	-0.0244	-0.0070	0.0367	0.0699
35	0.0629	-0.0192	-0.0244	0.0314	0.0367
36	1.1708	0.1192	0.2924	0.3919	0.1890
37	0.4684	0.0052	0.0157	0.1871	0.1926
38	0.2308	-0.0437	-0.0542	0.0787	0.2005
39	0.1477	-0.0384	-0.0910	0.0122	0.2180
40	0.1281	-0.0297	-0.1086	-0.0472	0.2456

TABLA 9.16 (continuación)

EXP. Nº	-r _{C0}	r _{C1}	r _{C2}	r _{C3}	r _{C4}
41	1.1918	0.0682	0.1817	0.4663	0.3739
42	0.4813	-0.0087	-0.0612	0.1263	0.3739
43	0.2217	-0.0314	-0.0892	-0.0594	0.3719
44	0.1210	-0.0489	-0.1069	-0.1370	0.3759
45	0.0559	-0.0001	-0.0822	-0.2401	0.3640
46	1.3270	0.0384	0.1926	0.4791	0.5295
47	0.4515	0.0140	-0.0769	-0.0279	0.5117
48	0.1459	-0.0349	-0.1727	-0.2493	0.5797
49	0.0699	-0.0035	-0.0963	-0.3230	0.4599
50	0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0734	0.0402

TABLA 9.16 (continuación)

EXP.Nº	-r _{C0}	r _{C1}	r _{C2}	r _{C3}	r _{C4}
51	0.8571	0.0805	0.1781	0.2717	0.2016
52	0.3076	0.0017	0.0105	0.1210	0.1370
53	0.1871	-0.0087	-0.0209	0.0875	0.0980
54	0.0928	-0.0087	-0.0297	0.0524	0.0454
55	0.0209	-0.0018	-0.0262	0.0122	0.0035
56	1.1833	0.0857	0.2107	0.4494	0.2981
57	0.4183	-0.0314	-0.0402	0.0945	0.3000
58	0.2016	-0.0507	-0.1051	-0.0157	0.2962
59	0.1299	-0.0402	-0.1051	-0.0875	0.2943
60	0.0664	-0.0140	-0.0857	-0.1799	0.2943

9.6.- INVESTIGACION OPERATIVA

9.6.1.- INTRODUCCION

La continua mejora exigible a cualquier actividad humana, puede concretarse en el campo de la tecnología química, a la de obtener, a partir de una determinada cantidad de materia prima, la máxima cantidad de producto, de la mayor pureza posible, al mínimo costo y con el mínimo esfuerzo. Pues bien, la optimización es la representación formal de estas ideas.

Si bien las técnicas empleadas en la investigación fundamental, diseño y desarrollo a escalas piloto e industrial de procesos se suelen agrupar bajo la denominación común de investigación operativa, es en estas dos últimas etapas (diseño y desarrollo), donde estas técnicas encuentran su mayor campo de aplicación.

En todo proceso existen un cierto número de factores controlables o entradas, tales como temperaturas, presiones, caudales, concentraciones, etc., y un cierto número de factores dependientes de éstas, denominados salidas o respuestas tales como conversión, rendimiento, cali

dad, coste, etc. Se hace pues necesario el conocimiento de la influencia que las primeras tendrán sobre las respuestas, no sólo para modificar estas últimas, sino para conseguir su "valor óptimo".

La segunda de estas situaciones, en que se ve implicado el investigador, es en general una fase posterior a la realización de la primera, y fácilmente se comprende que se puede reducir en la práctica a la determinación del valor máximo o mínimo de una función de varias variables, del tipo :

$$\text{respuesta} = f(\text{entradas}) \quad \underline{1}$$

A pesar de que como ya se ha indicado, la investigación operativa adquiere una especial importancia en las etapas de diseño y desarrollo de procesos, también puede desempeñar un importante papel en la etapa de investigación fundamental a escala de laboratorio, pues permitirá obtener la información deseada en un mínimo tiempo y esfuerzo. Por otro lado, la sistematización empleada y la estrategia de búsqueda de información, darán un mayor rigor científico al trabajo realizado.

La mayoría de los problemas prácticos analizados con las técnicas de la investigación operativa, pueden ser tratados con un mismo procedimiento general, ya que el objetivo común es determinar la influencia que una serie de variables independientes (entradas), sujetas a determinadas restricciones e influencias competitivas, tendrán sobre las respuestas, y en su caso, determinar las condicio-

nes en que estas últimas alcanzarán su "valor óptimo".

Las etapas de investigación, se pueden resumir como sigue :

1.- Definir un objetivo adecuado para el problema en estudio.

2.- Establecer con claridad las posibles restricciones externas sobre el problema que se estudia.

3.- Proponer un sistema representativo del problema, que posibilite su estudio.

4.- Analizar los elementos del sistema y sus posibles interacciones.

5.- Elaborar un modelo físico-matemático o empírico-experimental, representativo del sistema que permita definir "el objetivo" en función de las variables del mismo.

6.- Establecer con claridad las posibles restricciones internas sobre las variables del sistema.

7.- Desarrollar la experimentación (o simulación) basándose en el modelo elaborado, a fin de llegar a la expresión de la función objetivo.

8.- Tratar de introducir las simplificaciones necesarias para que el problema, sin perder sus características esenciales, pueda ser sometido al proceso de optimación.

9.- Comprobar que el modelo elaborado representa adecuadamente al sistema propuesto.

10.- Mediante la técnica de optimación adecuada, de -

terminar la solución óptima del sistema y discutir la naturalidad de las condiciones del óptimo.

11.- Utilizando la información obtenida, repetir todo el procedimiento hasta encontrar el resultado más satisfactorio.

De las etapas indicadas, cabe establecer algunas consideraciones sobre las que de una manera más directa influyen sobre el estudio particular que nos ocupa. De las restantes, se puede encontrar un detallado tratamiento en la obra de Beveridge, G.S.G. y Schechter, R. S., "Optimization : Theory and Practice", Mc. Graw-Hill Co., N.Y. (1970).

9.6.2.- EL OBJETIVO

En cualquier proceso de optimación es fundamental elegir, de entre las múltiples soluciones posibles del problema de que se trate, aquella que sea mejor respecto a un criterio bien definido. Este criterio, el objetivo, es por tanto la etapa esencial de cualquier estudio de este tipo.

Los dos tipos de criterios más generalizados son los económicos y los técnicos. Si bien los criterios económicos, como los del beneficio o los del inmovilizado (52) , suelen dar lugar a modelos más realistas, existen una gran cantidad de publicaciones partidarias de

los criterios puramente técnicos (53) (54) (55) . De todas formas, si se decide utilizar estos últimos, los criterios económicos se deben considerar como restricciones del sistema para evitar resultados impracticables y limitar el campo de aplicación de los criterios técnicos a estudios matemáticos tales como el ajuste de superficies con el mínimo error posible etc.

La elección del objetivo apropiado no es inmediata y mientras la expresión cuantitativa del mismo es normalmente una función de las variables independientes, factible de ser maximizada o minimizada, en algunas ocasiones se pueden presentar complicaciones adicionales como las debidas a un comportamiento estocástico del sistema en la región estudiada, o a influencias de factores competitivos que habrán de ser salvadas con la aplicación de técnicas especiales de optimación bajo incertidumbre.

Por otro lado, el criterio adoptado dependerá del tipo de trabajo e incluso de la etapa en que este se encuentre (investigación, diseño o desarrollo) y a veces, en la práctica, habrán de satisfacerse varios criterios a la vez que conducirán a diferentes soluciones óptimas. No obstante, uno de ellos será siempre el principal con el sacrificio parcial de los demás y como se verá más adelante, la posibilidad de optimación dependerá de la precisión con que pueda definirse el sistema elegido.

9.6.3.- EL SISTEMA

La necesidad de que en último término, el objetivo ha de ser expresado en función de aquellas variables del sistema que pueden ser controladas externamente, en forma de función objetivo, hace que la proposición del sistema esté supeditada a cualquier restricción impuesta desde el exterior. Así, si se desea realizar una extracción, la elección del sistema estará en cierto modo restringida por la disponibilidad de disolvente.

La selección del sistema se puede ver facilitada preparando una adecuada representación del mismo y conociendo la naturaleza de los elementos o subsistemas que lo componen. Estas representaciones van desde la más tradicional, pero no por ello menos efectiva, de diagramas de flujo por bloques, hasta las representaciones matriciales (56) (57) o en forma de complejos listados (58) (59) (60), aptos para el tratamiento con ordenadores.

La optimación no puede realizarse hasta que el comportamiento de cada elemento del sistema o el del sistema globalmente considerado, representados p. ej. por un bloque, esté adecuadamente plasmado en un modelo. La existencia de un modelo tal, implica que si se dan un juego de valores para las corrientes de entrada, las de salida queden determinadas, bien exactamente, o en términos de

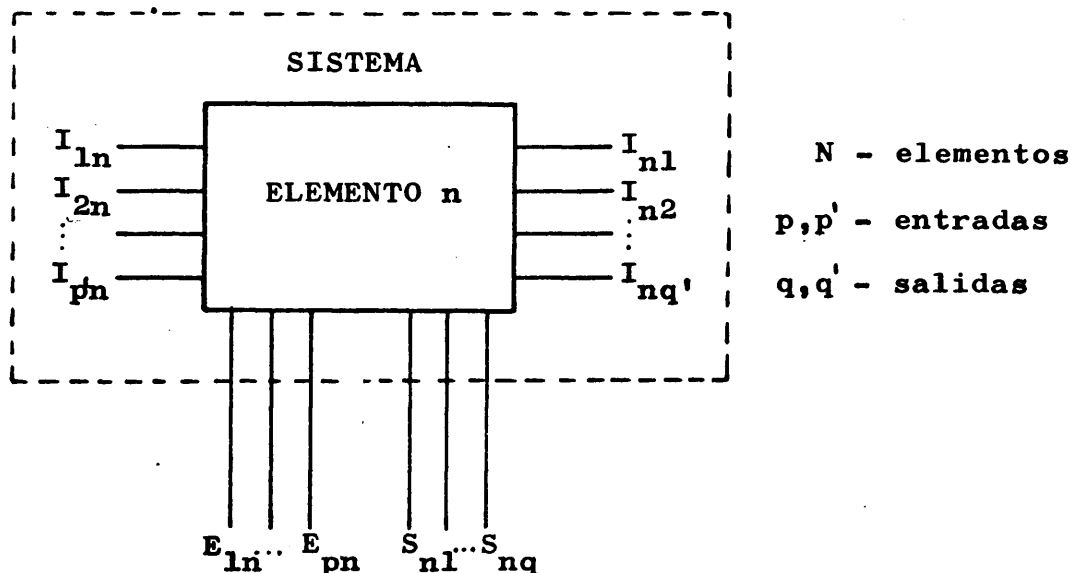
una función estocástica. Esta definición se puede conseguir especificando p. ej. las variables asociadas con cada corriente del sistema que en un caso general podrán ser de uno de los tipos siguientes :

1.- Corrientes que llegan al sistema desde el exterior o entradas (E).

2.- Corrientes que abandonan el sistema hacia el exterior o salidas (S).

3.- Corrientes que se generan y terminan en el propio sistema o corrientes internas de entrada (I_{in}) o de salida (I_{ni}).

Si se considera un elemento n de los N totales que constituirán el sistema en la forma gráfica indicada :



la representación cuantitativa del modelo (expresión de la función objetivo) puede ser hallada en forma de una ecuación de transformación, que para el caso considerado podría adoptar una de las siguientes formas :

$$I_{n1} = f_1(E_{1n}, E_{2n}, \dots, E_{pn}, I_{1n}, I_{2n}, \dots, I_{p'n})$$

$$I_{n2} = f_2(E_{1n}, E_{2n}, \dots, E_{pn}, I_{1n}, I_{2n}, \dots, I_{p'n})$$

·
·
·

$$I_{nq} = f_q(E_{1n}, E_{2n}, \dots, E_{pn}, I_{1n}, I_{2n}, \dots, I_{p'n})$$

$$S_{n1} = g_1(E_{1n}, E_{2n}, \dots, E_{pn}, I_{1n}, I_{2n}, \dots, I_{p'n})$$

$$S_{n2} = g_2(E_{1n}, E_{2n}, \dots, E_{pn}, I_{1n}, I_{2n}, \dots, I_{p'n})$$

·
·
·

$$S_{nq} = g_q(E_{1n}, E_{2n}, \dots, E_{pn}, I_{1n}, I_{2n}, \dots, I_{p'n})$$

2

En ocasiones puede ser interesante obtener un determinado valor para una de las salidas y en estos casos la ecuación de transformación debería ser invertida en el sentido de obtener una entrada en función de las demás y la salida especificada. Desgraciadamente, tal inversión para la ecuación de transformación es a menudo imposible y cualquier análisis basado en la existencia de esta inversión es impracticable. Esta dificultad, puede ser debida a factores tan diversos como la expresión en forma explícita de la entrada correspondiente a partir de una ecuación matemática muy compleja o al he

cho de que una serie de juegos de valores para las entradas, pueden dar lugar a una misma respuesta, y a partir de esta no podrán identificarse las entradas de forma única.

En cualquier caso, la optimabilidad de un sistema vendrá definida por el número de grados de libertad del mismo, definidos a su vez por el número de variables de entrada que pueden ser alterados independientemente y que producen cambios en la salida.

El número de grados de libertad de un sistema vendrá dado generalmente por una ecuación del siguiente tipo :

$$L = \sum_{p=1}^p D_p - VNC - R \quad 2$$

donde :

L = Número de grados de libertad.

D_p = "Dimensionalidad" de la p -ésima entrada (n^o de variables no consideradas que influyen sobre la corriente p -ésima).

VNC = Número de componentes de entrada fuera del control del investigador (variables no controlables).

R = Número de grados de libertad perdidos por las restricciones a que está sometido el sistema.

Se comprende fácilmente que $\sum_{p=1}^p D_p$ representará el número total de variables de entrada que determi -

nan el comportamiento del sistema y que $\sum_{p=1}^p D_p - VNC$ proporcionará el número de variables controlables.

En función del valor de L cabe considerar tres tipos diferentes de sistemas :

1.- Sistemas sobredefinidos ($L < 0$), en los que existen más especificaciones para las entradas que el número de éstas. En estos sistemas no existe posibilidad de obtener una solución.

2.- Sistemas definidos ($L = 0$). En estos sistemas existe una única solución que satisfaga las condiciones de entrada y restricciones impuestas.

3.- Sistemas indeterminados ($L > 0$). Estos en principio admiten un número indefinido de soluciones y son los únicos que admitirán un proceso de optimización para elegir una de ellas respecto a un criterio bien definido (como ya se ha indicado).

9.6.4.- EL MODELO

Dependiendo del problema de que se trate y del tipo de sistema que pueda proponerse, el modelo elaborado puede ser de dos tipos fundamentales :

1.- Modelo físico-matemático.

2.- Modelo empírico-experimental (denominado en la literatura americana "black-box").

El modelo físico-matemático surge de la combinación de ciertos mecanismos, postulados como aspectos controlantes del problema, con las leyes básicas de conservación de materia, energía, cantidad de movimiento y carga eléctrica. Tal como se indica en el diagrama de la figura 9.10 un adecuado desarrollo analítico permitirá la obtención de un sistema de ecuaciones independientes, en el sentido de que éstas proporcionarán únicamente las salidas o respuestas para una serie de entradas bien especificadas. Estas ecuaciones pueden ser utilizadas de dos maneras diferentes.

Primeramente, si es posible, se introducen una serie de simplificaciones físicas o matemáticas, de manera que las ecuaciones transformadas sean aptas para, por aplicación de técnicas analíticas de optimización adecuadas, lograr los valores óptimos buscados. Aquí, la utilidad, hace referencia a las exigencias de continuidad y derivabilidad que la aplicación de los métodos analíticos impondrán a las ecuaciones transformadas. Si éstas no cumplen con alguno de estos requisitos, cabe también la posibilidad de efectuar un tratamiento numérico de las mismas.

Dependiendo del tipo de sistema que estas ecuaciones representen, podrán ser algebraicas o diferenciales. En sistemas concentrados, denominando por tales aquellos en los que los valores de las variables relevantes del sistema no dependen de la posición (un reac

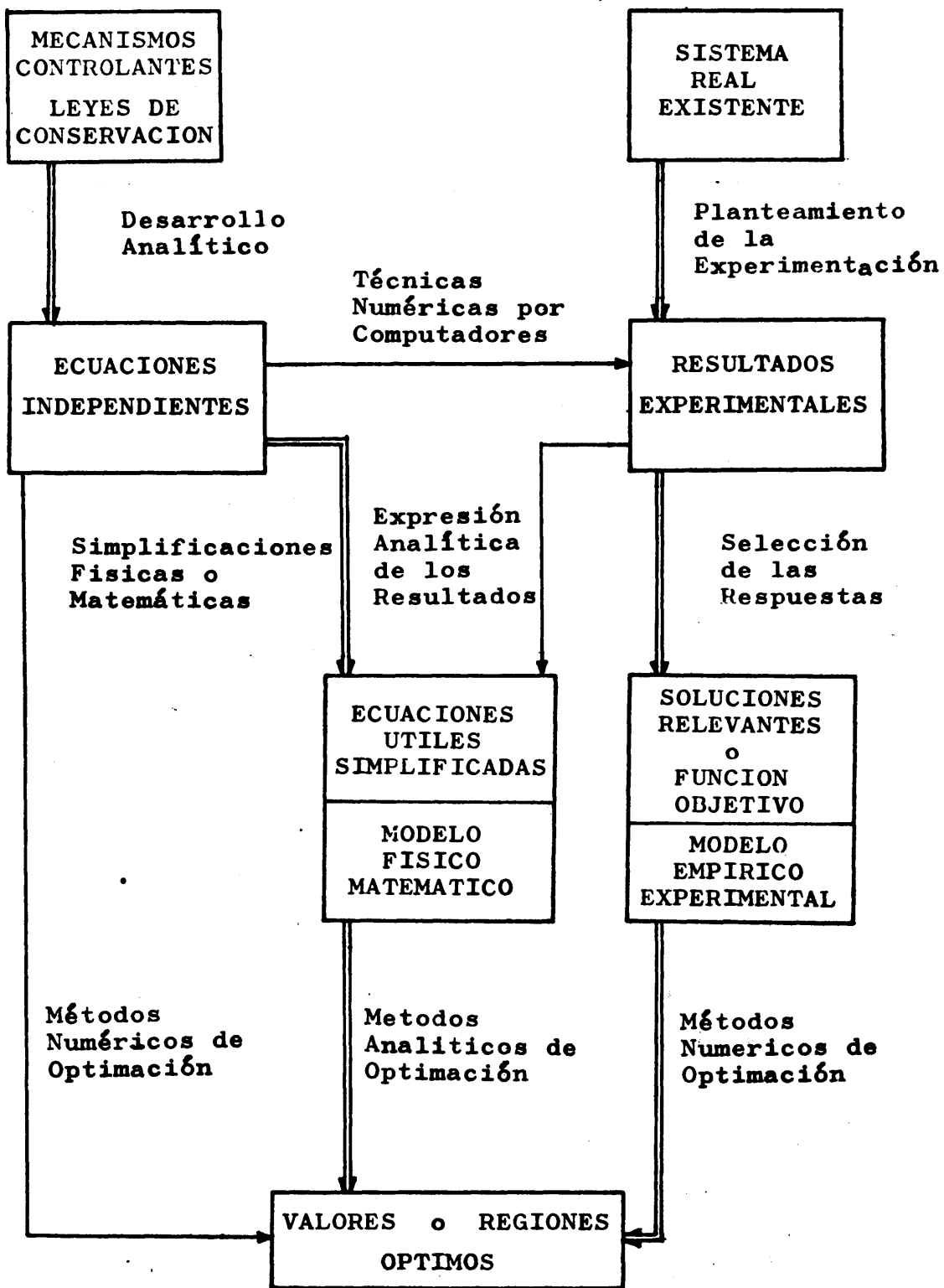


FIGURA 9.10

tor tipo tanque agitado en el que las concentraciones son iguales en todos sus puntos, pertenece al grupo de sistemas concentrados), las ecuaciones representativas serán de tipo algebraico. En sistemas distribuidos, por el contrario, como en el caso de un reactor tubular de flujo continuo, en el que la concentración va variando con la posición, las ecuaciones vendrán expresadas en forma diferencial, considerando por supuesto, ambos tipos de sistemas en régimen estacionario.

Entre los numerosos métodos existentes de resolución de ecuaciones algebraicas, se pueden citar como más representativos, el de interpolación y el de Newton-Raphson, en los que dada una función del tipo :

$$F(p, \bar{Y}) = 0 \quad \underline{4}$$

donde : p = salida o respuesta

$\bar{Y} = (Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ = entradas

el problema se reduce a calcular una raíz o raíces p' de la ecuación $f(p) = 0$. Si el cálculo se repite, en el sentido de calcular las raíces p'' que minimizarán la función $(f(p))^2 = 0$, el problema se habrá convertido en uno típico de optimación.

Analogamente, las ecuaciones diferenciales representativas de los sistemas distribuidos, pueden ser tratadas por métodos numéricos como el de Euler, el método de Runge-Kutta y otros (61) (62) (63) , sin olvidar los métodos analógicos propuestos por Smith and

Wood (64) y Korn and Korn (65).

En segundo lugar y en el caso de modelos físico-matemáticos muy complejos sin posibilidad de simplificación, situación frecuente en la mayoría de las aplicaciones prácticas, el modelo puede ser utilizado para generar un modelo empírico-experimental por aplicación de técnicas numéricas adecuadas en máquinas computadoras de velocidad de cálculo elevada.

El modelo empírico-experimental solo podrá establecerse si se dispone de una instalación real. Surge del planteamiento y desarrollo de una determinada experimentación sobre el sistema. En este caso, a diferencia de los modelos físico-matemáticos, no se requiere el planteamiento de ecuaciones, sino que únicamente es necesario definir los campos de variación de las entradas para los que las respuestas del sistema puedan ser obtenidas por vía experimental. La posterior selección de las salidas conducirá a la obtención de las que, como más significativas definan la función objetivo, que por aplicación de las técnicas numéricas adecuadas proporcionará la solución óptima del problema.

Con la utilización de un modelo empírico-experimental, el conocimiento del sistema viene limitado a una serie de datos dispuestos más o menos acertadamente en una tabla. Sería pues de gran utilidad, representar estos datos y por consiguiente el propio sistema, por una aproximación analítica de suficiente exactitud co

mo para ser usada en la optimación del problema en vez de optimar con experimentos realizados sobre el sistema mismo. En la mayoría de los casos, la expresión matemática proporcionará aproximaciones a las respuestas observadas, pero la representación sólo será válida para su empleo en la optimación, si la aproximación es de suficiente calidad como para conservar las características esenciales de la respuesta del sistema.

En el ajuste de una cierta serie de datos experimentales a una función de aproximación, cabe considerar dos cuestiones de primordial importancia. ¿Qué forma matemática es la más adecuada para una determinada serie de datos? ¿Qué problemas surgen cuando estos datos están afectados de error experimental?.

La ecuación que liga las respuestas con las entradas se representará por una función del tipo :

$$p = p(\bar{Y}) = p(Y_1, Y_2, \dots, Y_n) \quad 2$$

donde : p - respuesta

Y_i - entrada i

En adelante se adoptará la siguiente nomenclatura :

p - valor real de la respuesta del sistema (deducido p . ej. como valor medio de un gran número de observaciones).

\hat{p} - valor observado para la respuesta (experimental)

\underline{p} - valor de la respuesta obtenido de la función de aproximación (incluirá el error experimental y el error de la función de aproximación).

Se han propuesto multitud de formas para la función de aproximación, pero los desarrollos polinómicos, además de proporcionar aproximaciones tan adecuadas como las demás, presentan grandes ventajas en cuanto a su simplicidad para el análisis por computadores y tratamiento estadístico.

En su forma general, un desarrollo polinómico ● podría representarse por :

$$\begin{aligned} p(\bar{Y}) = & B_0 + B_1 Y_1 + B_2 Y_2 + \dots + B_n Y_n + \\ & B_{11} Y_1^2 + B_{12} Y_1 Y_2 + \dots + B_{nn} Y_n^2 + \\ & B_{111} Y_1^3 + B_{112} Y_1^2 Y_2 + \dots + B_{nnn} Y_n^3 + \\ & \dots \end{aligned}$$

6

El problema reside en conocer el número mínimo de experimentos necesarios para calcular los coeficientes B del polinomio. Respecto a este punto y dependiendo de la experimentación de que se pueda disponer, cabe plantear las siguientes consideraciones :

- Si no existe error experimental y la función de aproximación elegida (p. ej. un desarrollo polinómico como el de la ecuación 6) es del mismo grado que la ecuación de transformación verdadera, por supuesto desconocida, con realizar el mismo número de experimentos que parámetros tenga la función de aproximación, el problema queda re -

● Nota : En lo que sigue, el grado del polinomio se definirá por el del mayor término.

suelto.

Matemáticamente se puede demostrar que en estas condiciones, el número mínimo de experimentos a realizar para estimar todos los coeficientes B de un desarrollo polinómico, en función del número de variables (n) y del grado del mismo, son los indicados en la tabla.

nº de variables	Grado del desarrollo polinómico			
	1	2	3	4
	—	—	—	—
2	3	6	10	15
3	4	10	20	35
4	5	15	35	70
5	6	21	56	126

- Por el contrario, si existe error experimental, con este número de experimentos se obtendrá una aproximación muy pobre.

- Por último, si existen más experimentos que parámetros, haya o no error experimental, situación que en principio siempre es alcanzable, surge el problema de decidir qué experimentos han de ser utilizados para determinar los parámetros. Sin embargo, esta circunstancia en vez de constituir un problema, puede ser aprovechada ventajosamente de la siguiente manera :

Elegido para la función de aproximación, un desarrollo polinómico representado de forma general por la ecuación :

$$\underline{p} = \underline{p}(\underline{\bar{Y}}, \underline{\bar{B}}) = \underline{p}(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_n, B_0, B_1, \dots, B_s) \quad 7$$

donde : $s + 1 = n^2$ de coeficientes a determinar

$r = n^2$ de experimentos realizados

y siendo evidentemente $r > s$

Se puede definir un error residual, como diferencia entre el valor observado de la respuesta \hat{p} (valor experimental) y el valor deducido de la ecuación de aproximación \underline{p} de la forma siguiente :

Error residual del experimento j-ésimo:

$$R_j = \hat{p}_j - \underline{p}(\underline{\bar{Y}}_j, \underline{B}) \quad 8$$

Este error residual (o simplemente residual) incluirá tanto el error experimental, como las desviaciones de la función de aproximación.

Dado que estos residuales pueden ser positivos, negativos o cero, solo podrán considerarse simultaneamente si se consigue que todos contribuyan de forma positiva al error residual total del sistema. En cualquier texto sobre teoría de errores, se incluye un gran número de posibilidades de que esta condición sea cumplida, por ejemplo sumando los valores absolutos de todos los residuales, sus cuadrados etc.

Procediendo de esta manera, el error residual total vendría dado por :

$$M = \sum_{j=1}^r |R_j| \quad 9$$

o bien
$$E = \sum_{j=1}^r R_j^2 \quad \underline{10}$$

Por motivos estadísticos, es más útil la segunda forma propuesta y en lo que sigue se hará únicamente referencia a ella.

Es obvio, que los coeficientes B han de ser calculados de forma tal que hagan mínimo el error residual total, condición que matamáticamente se puede expresar por :

$$\frac{\partial E}{\partial B_k} = 0 \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \underline{11}$$

Así, para un desarrollo polinómico de primer orden en una dimensión, es decir, para una función polinómica de una sola variable Y_1 y de primer orden, representada por :

$$\underline{p} = B_0 + B_1 Y_1 \quad 12$$

o bien, para obtener una mayor simetría en cuanto a la función polinómica, por :

$$\underline{p} = B_0 Y_0 + B_1 Y_1 \quad \underline{12}$$

donde $Y_0 = 1$

El error residual del j -ésimo experimento será :

$$R_j = \hat{p}(Y_{1j}) - \underline{p}(Y_{1j}) \quad \underline{13}$$

o simplemente $R_j = \hat{p} - \underline{p} \quad \underline{13} \text{ a}$

Si se han realizado r experimentos :

$$E = \sum_{j=1}^r (\hat{p}_j - \underline{p}_j)^2 \quad \underline{14}$$

y de acuerdo con la ecuación 12 :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{j=1}^r (\hat{p}_j - B_o Y_{oj} - B_1 Y_{1j})^2 = \\ &= \sum_{j=1}^r \hat{p}_j^2 + \sum_{j=1}^r B_o^2 Y_{oj}^2 + \sum_{j=1}^r B_1^2 Y_{1j}^2 - \sum_{j=1}^r 2\hat{p}_j B_o Y_{oj} - \\ &- \sum_{j=1}^r 2\hat{p}_j B_1 Y_{1j} + \sum_{j=1}^r 2B_o Y_{oj} B_1 Y_{1j} \quad \underline{15} \end{aligned}$$

Imponiendo ahora la condición dada por la ecuación 11 :

$$\frac{\partial E}{\partial B_o} = 2B_o \sum_{j=1}^r Y_{oj}^2 - 2 \sum_{j=1}^r \hat{p}_j Y_{oj} - 2B_1 \sum_{j=1}^r Y_{oj} Y_{1j} = 0$$

16

$$\frac{\partial E}{\partial B_1} = 2B_1 \sum_{j=1}^r Y_{1j}^2 - 2 \sum_{j=1}^r \hat{p}_j Y_{1j} - 2B_o \sum_{j=1}^r Y_{oj} Y_{1j} = 0$$

que simplifícadamente podría expresarse como :

$$C_{oo}B_o + C_{o1}B_1 = D_o$$

17

$$C_{1o}B_o + C_{11}B_1 = D_1$$

donde

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^r Y_{ij} Y_{kj} = C_{ki} \quad \underline{18}$$

$$D_i = \sum_{j=1}^r \hat{p}_j Y_{ij}$$

Generalizando para un desarrollo polinómico de primer orden en n dimensiones (n variables)

$$\underline{p} = \sum_{i=0}^n B_i Y_i \quad \underline{12} \text{ a}$$

$$E = \sum_{j=1}^r (\hat{p}_j - \underline{p}_j)^2 = \sum_{j=1}^r (\hat{p}_j - \sum_{i=0}^n B_i Y_{ij})^2 \quad \underline{14} \text{ a}$$

y

$$\begin{aligned} C_{00} B_0 + C_{01} B_1 + C_{02} B_2 + \dots & C_{0n} B_n = D_0 \\ C_{10} B_0 + C_{11} B_1 + C_{12} B_2 + \dots & C_{1n} B_n = D_1 \\ \vdots & \\ \vdots & \\ \vdots & \\ C_{n0} B_0 + C_{n1} B_1 + C_{n2} B_2 + \dots & C_{nn} B_n = D_n \end{aligned} \quad \underline{17} \text{ a}$$

o bien :

$$\sum_{k=0}^n C_{ik} B_k = D_i \quad i = 0, 1, \dots, n \quad \underline{19}$$

Todavía se pueden presentar en la práctica situaciones más ventajosas, en cuanto a la determinación de los coeficientes B_i , por el procedimiento descrito, que no es sino un ajuste de resultados experimentales a una función polinómica por un método de mínimos cuadrados ($\frac{\partial E}{\partial B_i} = 0 \quad k = 0, 1, 2, \dots, n$).

a.- Si en el tratamiento de un sistema, se conoce una respuesta para un juego determinado de entradas (sería el caso de un sistema que proporcionase una respuesta nula para un juego de entrada, así mismo nulas) o bien si por exigencias de cierto número de aplicaciones numéricas, el sistema se ve forzado a tener una respuesta determinada en un punto (juego de valores de las entradas), éste se puede establecer como base de cálculo u origen de diseño de la siguiente manera :

$$\underline{p} = \sum_{i=0}^n B_i Y_i = B_0 + \sum_{i=0}^n B_i Y_i \quad \underline{12 \ b} \quad (Y_0 = 1)$$

En el punto base se cumplirá, según lo anterior que :

$$\underline{p}_0 = \hat{p}_0 \quad \text{con lo que} \quad \hat{p}_0 = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i Y_{i0} \quad \underline{20}$$

$$y \quad B_0 = \hat{p}_0 - \sum_{i=1}^n B_i Y_{i0} \quad \underline{21}$$

Se ha perdido pues un grado de libertad y la ecuación 12 b se convierte en :

$$\underline{p} = \hat{p}_0 + \sum_{i=1}^n B_i (Y_i - Y_{i0}) \quad \underline{12 \ c}$$

con lo que solo hay que estimar n coeficientes en lugar de los $n + 1$ primitivos.

Si por otro lado se define :

$$\Delta \hat{p} = \hat{p} - \hat{p}_0 \quad \underline{22}$$

para el punto j se tendrá :

$$\Delta \hat{p}_j = \hat{p}_j - \hat{p}_0 \quad \underline{23}$$

y por tanto, el error residual del sistema en el punto j quedará según la ecuación 13 :

$$R_j = \hat{p}_j - p_j = \Delta \hat{p}_j - p_j \quad \underline{13 \text{ a}}$$

donde $\Delta p_j = p_j - p_0 \quad \underline{25}$

y por la ecuación 20 :

$$\Delta p_j = p_j - \hat{p}_0 \quad \underline{25 \text{ a}}$$

Por análogo tratamiento al realizado, entre las ecuaciones 13 a y 19, el sistema para determinar los coeficientes B_i por mínimos cuadrados quedará en la forma:

$$\sum_{k=1}^n \bar{c}_{ik} B_k = \bar{D}_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \underline{26}$$

donde

$$\bar{c}_{ik} = \sum_{j=1}^r x_{ij} x_{kj}$$

y

$$\bar{D}_i = \sum_{j=1}^r (\hat{p}_j x_{ij}) \quad \underline{27}$$

siendo

$$x_{ik} = Y_{ik} - Y_{i0} \quad \underline{28}$$

Los tres sistemas de ecuaciones 17, 19 y 26 permiten pues evaluar los coeficientes B_i por mínimos cuadrados, si bien el sistema de ecuaciones 26 gracias a la

adopción de un punto base inicial, ha de estimar únicamente n coeficientes en vez de los $n + 1$ de los otros dos sistemas.

b.- A veces, es conveniente, con fines estadísticos, planificar de antemano la localización de los experimentos. Pues bien, si la localización de los puntos experimentales es tal que :

$$\bar{C}_{ik} = \bar{C}_{ki} = 0 \quad \text{para } i \neq k$$

el sistema de ecuaciones 26 se convertirá en :

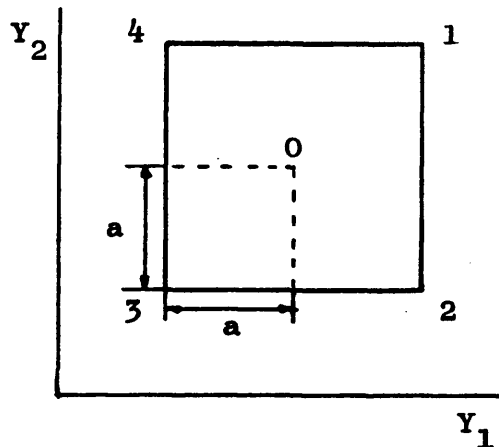
$$\bar{C}_{kk} B_k = \bar{D}_k \quad k = 1, 2, 3, \dots, n \quad \text{26 a}$$

y los coeficientes B_k podrán ser evaluados inmediatamente según :

$$B_k = \frac{\bar{D}_k}{\bar{C}_{kk}} \quad \text{29}$$

Un diseño que tenga esta singular propiedad, se denomina ORTOGONAL y sus ventajas en cuanto a la determinación de los B_k por mínimos cuadrados resultan evidentes.

Puede resultar ilustrativo como ejemplo, el diseño ortogonal proporcionado por los vértices de un cuadrado regular en un espacio de dos dimensiones.



Punto	Coordenadas
base	(Y_{10}, Y_{20})
1	(Y_{11}, Y_{21})
2	(Y_{12}, Y_{22})
3	(Y_{13}, Y_{23})
4	(Y_{14}, Y_{24})

Experimento Localización

j	x_{1j}	x_{2j}
1	$x_{11} = Y_{11} - Y_{10} = a$	$x_{21} = Y_{21} - Y_{20} = a$
2	$x_{12} = Y_{12} - Y_{10} = a$	$x_{22} = Y_{22} - Y_{20} = -a$
3	$x_{13} = Y_{13} - Y_{10} = -a$	$x_{23} = Y_{23} - Y_{20} = -a$
4	$x_{14} = Y_{14} - Y_{10} = -a$	$x_{24} = Y_{24} - Y_{20} = a$

$$\bar{C}_{12} = x_{1j} x_{2j} = a^2 - a^2 + a^2 - a^2 = 0 = \bar{C}_{21}$$

Se comprende fácilmente, que si el diseño experimental no se ha planteado "a priori", los coeficientes B_k habrán de ser calculados a partir de un sistema de ecuaciones como el 19, pues en general no se cumplirán las condiciones indicadas en los apartados a o b.

Davies en su obra "The Design and Analysis of Industrial Experiments" (1956) efectúa una amplia discusión de distintos tipos ortogonales para sistemas con un gran número de variables.

Con objeto de simplificar la presentación de un gran número de diseños basados en modelos empíri-

co-experimentales, el concepto de coordenada se cambia por el de coordenada relativa, de la forma :

$$X_i = \frac{Y_i - Y_{i0}}{S_i} \quad \underline{30}$$

apareciendo el concepto de nivel X_i para la variable Y_i , donde S_i es la escala, referida al origen del diseño o punto base Y_{i0} , que tiene las mismas dimensiones que la variable i a que se refiere. Hasta ahora, y en el concepto de coordenada relativa empleado, la unidad de escala se ha aceptado implícitamente como la unidad, es decir, $S_i = 1$. En lo que sigue, la ecuación 30 permitirá expresar el diseño en términos de localizaciones experimentales adimensionales, dando así generalidad a las matrices o tablas de diseño que se empleen para describir la región experimental.

Como ejemplo del concepto de nivel, se puede hacer referencia a un sistema experimental que proporcionará datos válidos en un intervalo de temperaturas comprendido entre 100 y 300°C. El nivel de diseño empleado podría ser p.ej. :

$$X = \frac{T - 200}{100}$$

donde la unidad de escala es $S_i = 100^\circ\text{C}$ y el nivel de variación de la región experimental respecto a la temperatura estará constituido por los siguientes valores de X :

$$X_1 = -1 \quad X_2 = 0 \quad \text{y} \quad X_3 = 1$$

que corresponderán a unos valores respectivos de temperatura de :

$$T_1 = 100^{\circ}\text{C} \quad T_2 = 200^{\circ}\text{C} \quad \text{y} \quad T_3 = 300^{\circ}\text{C}$$

9.6.5. METODO DE OPTIMACION DE BOX-WILSON

De entre los métodos numéricos empleados en la investigación operativa para la determinación de condiciones óptimas, cabe considerar dos grandes grupos :

1.- Métodos basados en la determinación exclusiva de las condiciones óptimas.

2.- Métodos cuyo objetivo, además de la determinación de las condiciones óptimas, es el estudio (análisis) de la influencia de las variables sobre la respuesta.

De unos y otros cabe mencionar como más representativos los siguientes :

1.- a. Método de variación de un factor (67)

b. Método de diseños simplex (68)

i. Modificación de Nelder-Nead (69)

ii. Modificación de Box (70))71)

c. Método de optimación aleatoria (71)

2.- a. Análisis de variables cuando su número es elevado.

b. Movimiento hacia el óptimo por la línea de máxima pendiente (72)

El método de Box-Wilson para la determinación de las condiciones óptimas se puede encuadrar en el apartado 2.b y presenta la ventaja de conseguir la máxima información con el mínimo número de experimentos.

El método está basado en la realización de las siguientes etapas :

- 1.- Planteamiento de la experimentación o diseño experimental alrededor de un punto inicial.
- 2.- Ajuste de una superficie de respuesta a la sub región estudiada.
- 3.- Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.
- 4.- Diseño experimental en esta subregión óptima.
- 5.- Ajuste de una superficie de respuesta en esta subregión óptima.
- 6.- Interpretación de la superficie de respuesta en esta subregión óptima.

a .- Planteamiento de la experimentación o diseño experimental alrededor de un punto inicial.

Las condiciones necesarias para que un di seño experimental sea de interés práctico pueden resumir se de la forma siguiente :

- 1.- El diseño debe permitir una aproximación poli nomial de grado d de suficiente calidad como para conser

var las características esenciales de la respuesta del sistema en la región de estudio.

2.- Debe permitir la realización de pruebas de significación sobre el polinomio.

3.- No debe contener un número excesivo de puntos experimentales.

4.- Debe poder subdividirse en bloques más elementales.

5.- Debe contener un núcleo, sobre el cual pueda construirse un diseño de orden $d + 1$ si el polinomio de orden d no resulta satisfactorio. De todas formas, en las aplicaciones prácticas referentes a la optimación, el diseño solo es viable si es de primero o segundo orden.

Por otra parte, el diseño elegido para determinar el polinomio de orden d puede cumplir con las siguientes condiciones :

i.- Diseño ortogonal (73) (74) (75) (76) (77) , que como se ha visto, permite determinar directa y separadamente los coeficientes B del desarrollo polinómico y estadísticamente con la mínima varianza (75) (76).

ii.- Diseños rotatorios, en los que la información se estima con varianza constante en todos los puntos equidistantes del origen del diseño. De esta manera, los contornos de equivarianza son circunferencias, esferas o hiperesferas centradas en el origen del diseño para 2, 3 ó

n dimensiones respectivamente (75).

Matemáticamente, la ortogonalidad de un diseño solo es cierta en una orientación particular y por tanto esta condición puede imponerse de antemano sobre la rotabilidad, de modo que un diseño rotatorio sea simultáneamente ortogonal.

La importante generalización que compo-
tan los diseños factoriales compuestos, propuestos por Box y Wilson (78) los cuales permiten operar en todos los espacios n-dimensionales cumpliendo con las condiciones de carácter práctico, anteriormente expuestas, hace que estos sean la base usual para la determinación de la superficie de respuesta en el método que lleva su nombre.

Los objetivos del estudio de optimación que nos ocupa, hacen aconsejable referirse en lo que sigue, únicamente a los diseños de orden 1, pudiéndose encontrar ampliamente analizados todos los demás, en los trabajos ya mencionados (73) (74) (75) (76) (77) (78).

- Diseños de orden uno.

Los vértices de las siguientes figuras regulares en los espacios n-dimensionales, proporcionan las coordenadas de los diseños de orden uno ortogonales y rotatorios. Estas coordenadas se hallan a su vez inscritas en la circunferencia, esfera o hiperesfera, de ecuación :

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = \rho^2 = n \quad \underline{30}$$

I - Espacio bidimensional ($n = 2$)

- Triángulo con tres puntos experimentales de coordenadas $(0, a)$ $(\pm b, -c)$
- Cuadrado con cuatro puntos experimentales de coordenadas $(\pm 1, \pm 1)$
- Pentágono con cinco puntos experimentales de coordenadas $(0, a)$ $(\pm d, e)$ $(\pm f, -g)$
- Hexágono con seis puntos experimentales de coordenadas $(0, \pm a)$ $(\pm b, \pm c)$
- etc.

siendo : $a = 1.414$, $b = 1.225$, $c = 0.707$, $d = 1.345$
 $e = 0.437$, $f = 0.831$, $g = 1.145$

pudiéndose además añadir puntos centrales, de coordenadas $(0, 0)$.

II - Espacio tridimensional ($n = 3$)

- Tetraedro con cuatro puntos experimentales de coordenadas $(-1, -1, 1)$ $(1, -1, -1)$ $(-1, 1, -1)$ $(1, 1, 1)$
- Octaedro con seis puntos experimentales de coordenadas $(\pm \sqrt{3}, 0, 0)$ $(0, \pm \sqrt{3}, 0)$ $(0, 0, \pm \sqrt{3})$
- Hexaedro con ocho puntos experimentales de coordenadas $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$
- Icosaedro con doce puntos experimentales de coordenadas $(0, \pm a, \pm b)$ $(\pm b, 0, \pm a)$ $(\pm a, \pm b, 0)$

- Dodecaedro con veinte puntos experimentales de coordenadas $(0, \pm c^{-1}, \pm c)$ $(\pm c, 0, \pm c^{-1})$ $(\pm c^{-1}, \pm c, 0)$ $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$

siendo : $a = 1.473$ $b = 0.911$ $c = 1.618$

pudiéndose además añadir puntos centrales de coordenadas $(0, 0, 0)$

III - Espacios n-dimensionales ($n \geq 4$)

Solamente existen tres figuras regulares :

- Análogo al tetraedro con $n + 1$ puntos experimentales.
- Análogo al octaedro con $2n$ puntos experimentales.
- Análogo al hexaedro con 2^n puntos experimentales.

En el espacio de 4 dimensiones existen además, figuras con 24, 120 y 600 puntos experimentales.

Todos los diseños mencionados son rotatorios y ortogonales de orden uno, si bien el triángulo, el tetraedro y su análogo en n-dimensiones, formados todos ellos por $n + 1$ puntos experimentales, contienen el número mínimo de puntos para estimar los $n + 1$ coeficientes del desarrollo polinómico, por lo que no permiten realizar prueba alguna sobre la significación del mismo. Estos diseños son la base del método Simplex de optimación ya mencionado.

De los restantes diseños indicados, cabe

mencionar que el cuadrado, el hexaedro y su análogo en n dimensiones, son diseños factoriales de los indicados anteriormente (78).

b.- Ajuste de una superficie de respuesta a la sub
región estudiada.

Se exponen a continuación los procedimientos de estimación de coeficientes y el análisis de varianza de la función de aproximación polinómica de primer orden considerada.

Sea la función :

$$\underline{p}(\bar{x}, b) = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + \dots + B_n x_n \quad \underline{31}$$

donde x_i = nivel de la i -ésima variable (Y)

\underline{p} = respuesta proporcionada por la función de apro
ximación.

Teniendo en cuenta que el desarrollo matemático del método de mínimos cuadrados, en el que por sencillez de expresión se empleará b_i para indicar el coeficiente i -ésimo estimado por este procedimiento, conduce a la resolución de un sistema de ecuaciones, como el ya indicado en la ecuación 26 :

$$\begin{array}{rcl} b_1 C_{11} + b_2 C_{12} + \dots & b_n C_{1n} & = D_1 \\ b_1 C_{21} + b_2 C_{22} + \dots & b_n C_{2n} & = D_2 \\ \vdots & & \\ b_1 C_{n1} + b_2 C_{n2} + \dots & b_n C_{nn} & = D_n \end{array}$$

26 b

donde :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^r x_{ij} x_{kj}$$

$$D_i = \sum_{j=1}^r x_{ij} \Delta \hat{p}_j \quad \underline{27 \text{ b}}$$

por cumplirse la condición de ortogonalidad según :

$$C_{ik} = C_{ki} = 0 \quad \text{para } i \neq j$$

y $\sum_{j=1}^r x_{ij} = 0$ que implica que $\sum_{j=1}^r x_{ij} \hat{p}_j = 0$

la ecuación 28 quedará en la forma :

$$b_k = \frac{D_k}{C_{kk}} = \frac{\sum_{j=1}^r x_{kj} \Delta \hat{p}_j}{\sum_{j=1}^r x_{kj} x_{kj}} = \frac{\sum_{j=1}^r x_{kj} \hat{p}_j}{\sum_{j=1}^r x_{kj}^2} \quad \underline{28 \text{ b}}$$

Determinados los coeficientes, se procede al análisis de varianza, en el que la media cuadrática residual será una estimación de la media cuadrática del error solo en el caso de que la relación polinomial supuesta sea totalmente cierta. Si no fuera así, la media cuadrática residual incluiría además del error experimental, la desviación del modelo propuesto respecto a la verdadera superfide respuesta.

Respecto a la determinación de la varianza del error experimental, pueden darse dos situaciones distintas :

1.- Que la varianza del error experimental σ^2 del sistema se conozca a partir de un número elevado de expe-

rimentos previos. En este caso, se realiza un test comparativo de F (66) entre la media cuadrática residual con $r - (n + 1)$ grados de libertad y la varianza del error σ^2 con infinitos grados de libertad.

Si la varianza residual es significativa -mente menor que la varianza del error, a un nivel dado de probabilidad, puede aceptarse que las desviaciones del modelo propuesto respecto a la verdadera superficie de respuesta, son únicamente debidas a este error experimental. En caso contrario, el modelo propuesto no representa la verdadera superficie de respuesta.

2.- Que la varianza del error experimental sea desconocida.

En este caso, la estimación del error experimental se realiza en el propio diseño, por replicación de p puntos del mismo n_1 veces cada uno, en condiciones tales que la ortogonalidad no se pierda.

Se tendrá pues, que la media cuadrática del error vendrá dada por :

$$E = \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^{n_1} (\hat{p}_{kl} - p_l)^2 \quad 22$$

evaluándose con $p(n_1 - 1)$ los grados de libertad.

Esta suma de cuadrados, debida al error, se desglosa de la residual con lo que se obtiene la media cuadrática del desajuste con $r - (n - 1) - p(n_1 - 1)$ grados de libertad, debido únicamente al error del poli-

nomio (desajuste).

Realizando un test de F en las mismas con diciones anteriores, entre la media cuadrática del desa -
juste y la media cuadrática del error, si se comprueba
a un nivel dado de probabilidad, que la media cuadrática
del desajuste es menor que la del error, el desarrollo po
linómico se puede considerar representativo de la verda-
dera superficie de respuesta.

En ambos casos sin embargo, si se comprue
ba que el desarrollo polinómico de primer orden es correc
to, debe realizarse un test de F entre las medias cuadrá
ticas de cada coeficiente y la del error para comprobar
si todos son o no significativos.

Resumiendo : si la ecuación es globalmen-
te no significativa, debe ensayarse un modelo de orden su
perior. Si la ecuación es globalmente significativa pero
algún cóeficiente muestra ser no significativo, hay que
comprobar si el sistema es de hecho independiente del fac
tor o por ser desproporcionadamente pequeña la unidad de
cambio de este, no se muestra claramente su influencia. En
tal caso, debe ampliarse su campo de variación y compro-
barse si el sistema sigue siendo independiente, en cuyo
caso se clasifica el factor como no significativo y se
excluye del desarrollo polinómico.

Finalmente, si el desarrollo polinómico y
los coeficientes son significativos, se continua el estu
dio de optimación por la siguiente etapa.

La tabla 9.17 indica matemáticamente, la discusión que sobre el análisis de varianza se ha realizado.

c .- Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

Aceptando que dentro de la región estudiada, las derivadas de la función de respuesta obtenidas son continuas, se pretende pasar del punto inicial de diseño, o en el espacio n-dimensional al punto P, distante de O en una magnitud r, punto en el que la ganancia de respuesta es máxima. En P la respuesta es (78) :

$$F(P) = F(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad 33$$

Puesto que \overline{OP} es igual a r, se tiene la ecuación :

$$r^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad 34$$

correspondiente a la ecuación de una esfera o hiperesfera (según n), de radio r en el espacio n-dimensional siendo P un punto de la misma.

Puesto que se requiere que $F(P) - F(O)$ sea máximo, cumpliéndose la condición anterior, se construye la función :

$$W = F(P) - F(O) - 1/2 \mu \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad 35$$

TABLA 9.17

ANALISIS DE VARIANZA

Diseños ortogonales de orden uno

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática
Total	$\sum_{j=1}^r \hat{p}_j^2$	r	—
Debida a los b_i $i=1, 2, \dots, n$	$\frac{\left(\sum_{j=1}^r \hat{p}_j x_{ij} \right)^2}{\sum_{j=1}^r x_{ij}^2}$	$n + 1$	Suma de cuadrados correspondiente
Residual	$R = \sum_{j=1}^r \hat{p}_j^2 - \sum_{j=1}^r \frac{\left(\sum_{i=1}^n \hat{p}_j x_{ij} \right)^2}{\sum_{i=1}^n x_{ij}^2}$	$r - (n + 1)$	$\frac{R}{r - (n + 1)}$
Error	$E = \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^{n_1} (\hat{p}_{kj} - \bar{p}_1)^2$	$p(n_1 - 1)$	$\frac{E}{p(n_1 - 1)}$
Desajuste	$D = R - E$	$r - (n + 1) - p(n_1 - 1)$	$\frac{D}{r - (n + 1) - p(n_1 - 1)}$

usando el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange, para la localización de máximos condicionados. El máximo requiere que todas las derivadas parciales de W respecto a x_i sean cero y por tanto se halla en el punto en el que se satisfacen las n ecuaciones

$$\mu x_i = F_i(P) \quad i = 1, 2 \dots n \quad \underline{36}$$

en donde $F_i(P)$ representa la derivada parcial de F respecto a la variable x_i en el punto P .

A partir de las ecuaciones 34 y 36, se obtiene que :

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^r (F_i(P)^2)^{0.5}}{r} \quad \underline{37}$$

Estas ecuaciones establecen que el punto P situado a una distancia r de O , tendrá un aumento máximo de respuesta y por consiguiente según la ecuación 36 sus coordenadas son proporcionales a las primeras derivadas de $F(P)$ en P , siempre, claro está, que al menos una de ellas sea distinta de cero.

El sistema de ecuaciones 36 determina así la línea de mayor pendiente que pasa por el punto O . El punto P es entonces la intersección de esta línea con la esfera o hiperesfera de radio r según la longitud de avance deseada, tal como se representa en la figura 9.19.

Cuando la superficie ajustada es de orden uno según :

$$\underline{p} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n \quad \underline{38}$$

la ecuación de la línea de ascenso es una recta en el es
pacio n -dimensional, cuyas ecuaciones en forma paramétrica
son :

$$\mu x_i = b_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \underline{39}$$

Entonces y dado que el radio del diseño es \sqrt{n} , si se desea pasar desde el origen a un punto si
tuado a una distancia $s\sqrt{n}$ en donde $s > 1$, el valor de μ
será según la ecuación 37

$$\mu = \pm \frac{\sum_{i=1}^n (b_i^2)^{0.5}}{s \sqrt{k}} \quad \underline{40}$$

permitiendo resolver el sistema de ecuaciones 39 y ha -
llar las coordenadas de P .

El signo de μ determina el sentido del
vector \overrightarrow{OP} , mientras que las ecuaciones 39 fijan su direcci
ción. Este signo se determina fácilmente por observación
de las respuestas del diseño, de tal forma que el signo
adecuado corresponde a los de las variables con respuesta
más elevada. Aumentando s sucesivamente, se fijan nuevos
valores de μ y se hallan las coordenadas de puntos P
más lejanos y con respuestas progresivamente mejores.

Dado que el desarrollo polinómico ajustado
es válido solamente en el entorno del diseño, la aplica
ción de este método supone realizar extrapolaciones suce
sivas, de tal modo que a una distancia $s\sqrt{n}$, la ecua -

ción de ascenso 39 dejará de ser válida según la figura 9.11 pues se llegará a un punto i en el que se cumpla que

$$\hat{p}_{i-1} < \hat{p}_i > \hat{p}_{i+1} \quad \underline{40}$$

En este momento, es necesario realizar un nuevo diseño experimental, eligiendo este punto i de mejor respuesta como origen del mismo.

d.- Diseño experimental en la subregión óptima.

Repitiendo el procedimiento descrito en los apartados (b) y (c) se puede llegar a determinar un punto 0^* en el que la respuesta sea de la suficiente calidad como para esperar pequeñas mejoras adicionales por repetición de las etapas indicadas.

Este punto 0^* constituirá definitivamente el origen del diseño en la subregión que se acepta como óptima y sobre él se repetirá el procedimiento descrito en el apartado (a) con lo que se obtendrá el diseño experimental sobre el que realizar la interpretación de la superficie de respuesta.

e.- Interpretación de la superficie de respuesta en la subregión óptima.

Aunque la interpretación de las superficies de segundo orden es prácticamente imposible por la

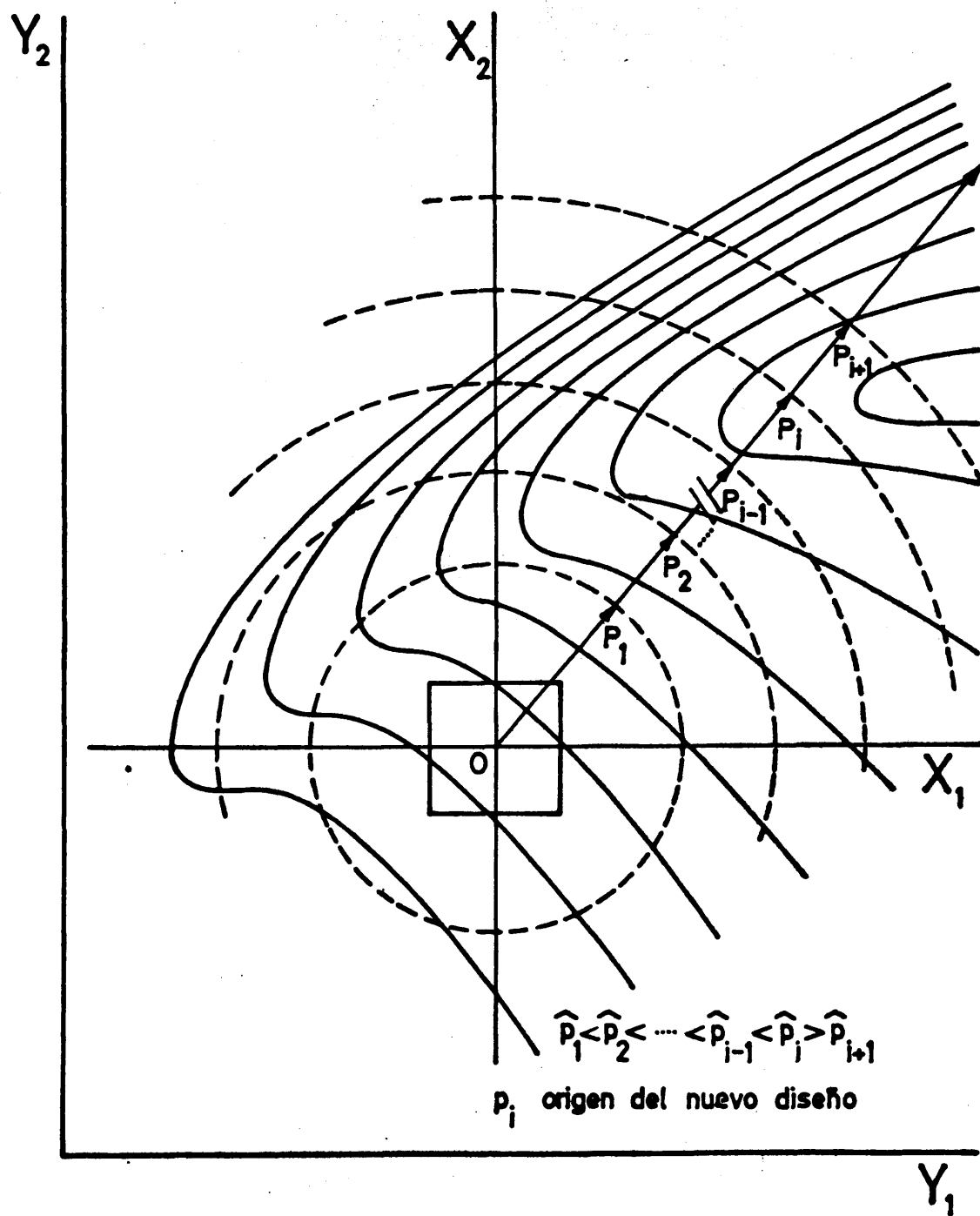


FIGURA 9.11

sola inspección de los coeficientes, si la ecuación se reduce a su forma canónica, es decir, realizando una translación y rotación de ejes, de forma que el nuevo origen de coordenadas sea el centro del diseño, el análisis de la misma resulta sumamente sencillo (78).

De todas formas y para superficies de primer orden, el análisis de fiabilidad del polinomio y la simple observación del mismo, pueden resultar suficientes para la mayoría de los estudios de optimación de interés práctico. Este análisis de fiabilidad, ha sido ya indicado en el apartado (b).

NOMENCLATURA

A_x	Atenuación de medida del pico cromatográfico del compuesto x.
Ag_x	Atenuación del calibrado cromatográfico del compuesto x.
At_x	Atenuación de medida del pico cromatográfico del compuesto x.
b_x	Constante de equilibrio de la reacción elemental de adsorción del compuesto x.
C	Conversión; Símbolo abreviado del cloro
C_1	Concentración de centros activos libres
C_x	Concentración de componente x adsorbido
CC	Dióxido de carbono
C1	Símbolo abreviado del cloruro de metilo
C2	Símbolo abreviado del cloruro de metileno
C3	Símbolo abreviado del cloroformo
C4	Símbolo abreviado del tetracloruro de carbono
C0	Símbolo abreviado del metano
$C1_x$	Representación simbólica de los clorometanos
Δh_{m_x}	Altura manométrica correspondiente al diafragma <u>medidor</u> del gas x.

ΔP	Presión de alimentación de productos al cromatógrafo de gases
E_x	Escala de medida del pico cromatográfico del compuesto x
E_{g_x}	Escala del calibrado cromatográfico del compuesto x
em_x	Anchura del pico cromatográfico del compuesto x en la semialtura (media de cuatro inyecciones)
H	Símbolo abreviado del cloruro de hidrógeno
Hm_x	Altura del pico cromatográfico del compuesto x (media de cuatro inyecciones)
K	Constante de equilibrio de una reacción global
K_s	Constante de equilibrio de una reacción superficial (elemental)
L	Concentración total de centros activos
M	Masa de catalizador
M_x	Masa molecular del compuesto x
M/A1	Masa de catalizador/(moles gramos de aire alimentado/hora)
M/A2	Masa de catalizador/(moles gramos de metano alimentado/hora)
n'_x	Número de moles del compuesto x
n_x	Rendimiento del compuesto x
N_x	Caudal molar del compuesto x
N_T	Caudal molar total
O2	Símbolo abreviado del oxígeno
Pa	Presión atmosférica
Px	Presión parcial del componente x

P_{pd_x}	Presión a la salida del diafragma medidor del gas x
Q	Porcentaje de metano quemado
Q_v	Caudal volumétrico de la mezcla gaseosa efluente del reactor en condiciones ambientales
R_x	Escala de medida del pico cromatográfico del compuesto x
r_i	Velocidad de la reacción i (rendimiento)
r_{Ci}	Velocidad neta de aparición del componente Ci (rendimiento)
r'	Velocidad de reacción en función de las presiones parciales
Rm1	Relación molar cloruro de hidrógeno/aire
Rm2	Relación molar cloruro de hidrógeno/metano
S	Selectividad
Sm_x	Area media del pico cromatográfico del compuesto x
Smg_x	Area media corregida a las condiciones del calibrado
t	Temperatura (°C)
T	Temperatura (°K)
t_a	Temperatura ambiente
tpd_x	Temperatura a la salida del diafragma medidor del gas x
t_v	Temperatura de los productos efluentes del cromatógrafo
θ	Tiempo de reacción
W	Símbolo abreviado del agua
x_{Cl}	Grado de cloración

BIBLIOGRAFIA

- (1) Fleurke, K.H., Chem. Eng. March, CE 41 (1968)
- (2) Quant, J.T., van Dam, J., Engel, W.F. and Wattime -
na, F., Chem. Engr. Lond. (1963), No. 170, p.CE 224
(1963)
- (3) Sconce, J.S., "Chlorine : Its Manufacture, Properties
and Uses" (1962) Reinhold. Pub. Co. N.Y.
- (4) Deacon, H.W., Chem. News, 22, 157 (1870)
- (5) Deacon, H.W., British Patent 1403 (1863)
- (6) Deacon, H.W., U.S. Pat. 85.370 (1868)
- (7) Charles W. Arnold and Renneth A. Kobe., Chem. Eng.
Prog. 48, No.6, p.293 (1952)
- (8) U.S. Pat. 2602021 (1952)
Ger. Pat. 857633 (1952)
" " 873688 (1953)
" " 873689 (1953)
- (9) U.S. Pat. 2577808 (1951)
- (10) Engel, W.F., Waole, M.J. y Muller, S., Chem. and Ind,
Jan. 13,76 (1962)
- (11) Ruthven, D.M. y Kenney, C.N., Chem. Eng. Sci.23,981
(1968)
- (12) Beretta, G., La Chim. e L'Ind. 49 N.7,737 (1967)
- (13) Jellinek, K., Rudat, A., T. anorg. all gem. Chem.155,

- (14) Rideal, S.K., Taylor, H.S., "Catalysis in Theory and practice" Mac Millan, Londra (1926)
- (15) Korvesee, A.K., Rec.Trav.Chim. 50,505 (1931)
- (16) Choporov, P.Y., Chem. Ind. (USSR) 2,80 (1958)
- (17) Brev. Germ. 487596 (1919)
- (18) Brev. Germ. 486952 (1922)
- (19) Brev. Germ. 430539 (1926)
- (20) C.S.I.C. Madrid (1973)
- (21) U.S. Pat. 3010913 (1957)
U.S. Pat. 2752402 (1956)
- (22) Brit. Pat. 186270 (1921)
Ger. Pat. 486952 (1922)
U.S. Pat. 2674633 (1954)
- (23) Meissner, H.P. y Thode, E.E., Ind. Eng. Chem., 43, p.129 (1951)
- (24) Everett Gorin, C.M. Fontana and Kidder, G.A., Ind. Eng. Chem. 40 No.11 p.2128 (1948)
- (25) Caprara, G., Montorsi, G., Lo Vetere, G., La Chim. e L'Ind. 50 No.2 p.200 (1968)
- (26) Kovacic, P. y Lange, R.M., J. Org. Chem. 30, p. 4251 (1965)
- (27) Corriu, R. y Coste, C., Tetrahedron 25, p.4949 (1969)
- (28) Chip, G.K. y Grossert, J.S., Canad. J. of Chem. 50, No.8, p.1233 (1972)
Kovacic, P. y Sparks, A.K., J. Am. Chem. Soc. 82, p. 5740 (1960)

- Castro, C.E., Ganghan, E.J. y Owsley, D.G., J. Org. Chem., 30, p.587 (1965)
- (29) Koyano, T. y Watanabe, O., Bull. Chem. Soc. of Japon, 44, p. 1378 (1971)
- (30) Koyano, T., Bull. Chem. Soc. of Japon, 43, p.3501, (1970)
- Kovacic, P. y Brace, N.O., J. Am. Chem. Soc. 76, p.5491 (1954)
- (31) Weisz, P.B., Am. Rev. of Phys. Chem. 21,175 (1970)
- (32) Topchiev, A.V., Krentsel, B.A., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 112, 1, 73 (1957)
- (33) Reynolds, M.B., Snyder, N.Y., Brev. USA. 278328 (1957)
- (34) Dunn, J.L. Jr., Jackson, L., Brev. USA . 2866830, (1958)
- (35) Gorin, E., Brev. USA 2408828 (1946)
- Socony Vacuum Oil Co, Brev. Brit. 587569 (1947)
- Fontana, C.M., Gorin, E., Brev. USA 2575167 (1951)
- Joseph, W.J., Brev. USA 2752401/2752402 (1956)
- Kilgren, E.W. e coll. Brev. USA 2498552 (1950)
- (36) Kobe, K.A., Long. E.G., Petroleum Refina 29,(3) 157 (1950)
- Perry, J.H. "Chemical Engineers Handbook"
- (37) Pease, R.N., Walz, G.F., J. Am. Chem. Soc.53,382 (1931)
- (38) Nenitzescu, C.D., Rev. Chim. (Romania) 4,41 (195)
- (39) Boswell, M.C. and Mc Laughlin, R.R.m Am. J.Reser

1,240 (1929)

- (40) Mc Bee, E.T., Hass, H. B., Meher, C.M.. and Strickland, H. Ibid. 34,296 (1942)
- (41) Mamedaliev, Yu.G., Dementyeva, V.V., Kuliev, A.M. and Bakhshiev, A.A., J. Aplied Chem. (USSR) 12, 1826 (1939)
- (42) Mason, J., and Wheeler, T.S. J. Chem. Soc., 2282 (1931)
- (43) Tizard, H.T., Chapman, P.L. and Taylor, R., Brith. Pat. 214293 (1924)
- (43a) Scipioni, A., Rapisardi, E., La Chimica e L'Industria 43, 11, 1286 (1961)
- (43b) Natta, G., Mantica, E., J. Am. Chem. Soc., 74,3152-3156 (1952)
- (44) Kirk, R.E., Othmer, D.F., "Encyclopedia of Chemical Technology", 2a Ed., N.Y. (1968)
- (45) Handbook of Chem.-Phys., Chem. Rubb. Co., 47Ed., (1967)
- (46) La Industria química en España (1957-1974)
- (47) Boletín de la comisión asesora y de estudios técnicos de la Industria Química Española, sobre previsión de producción y consumo de productos químicos en España, Abril 1975.
- (48) Chemical económica handbook, Stanford Research Institute, MENLOPARK, CALIFORNIA (1973)
- (49) Irvin-Sas, N. "Dangerous properties of industrial materials", 2a Ed., Reinh. Pub. Co. N.Y. (1963)
- (50) Combititrador 3D (Metroohm) "Manual de Instrccio - nes".

- (51) Gascó, S.L., "Teoría y Práctica de la Cromatografía en Fase Gaseosa", Ed. J.E.N. (1969)
- (52) Merrett, A.J. and A. Sykes, "Capital Budgeting and Company Finance", Longmans, Green and Co., Inc., N.Y. (1966)
- (53) Van Krevelen, D.W. and Hoftyzer, P.J., "Process Optimacion : Principles and Methods". Trans. Inst. Chem. Eng. (London), 40, 337-344 (1962)
- (54) Horn, F.J. M., Über die optimale Temperatur führung bei kontinuierlichen chemischen Prozessen, Z. Elektrochem, 65 : 209 (1961)
- (55) Denbigh, K.G., Optimun Temperature Sequences in reactors, Chem. Eng. Sci., 8 : 225-232 (1958)
- (56) Rudd, D.F. and D.F. and Stewart, D.V., "On information Flow and Process Design Calculations" Paper Am. Inst. Chem. Eng. Natl.
- (57) Himmelblau, D.M., "Process Optimacion by Search Techniques", Ind. Eng. Chem. (Process Design Develop.) 2 : 296-300 (1963)
- (58) Sargent, R.W.H. and Westerberg, A.W., "Speed-up in Chemical Engineering Design", Trans. Inst.Chem. Eng. (London), 42 T190-T197 (1964)
- (59) Lee, W., Christensen, J.H. and Rudd, D.F., "Design Variable Selection to Simplify Process Calculations, Am. Inst.Chem. Eng. J. 12: 1104-1110 (1966)
- (60) Christensen, J.H. and Rudd, D.F., "Structuring Design Computations", Am. Inst. Chem. Eng. J. 15, 94-

-100 (1969)

- (61) Lapidus, L., "Digital Computation for Chemical Engineers". Mc Graw-Hill Book Company, N.Y. (1962)
- (62) Schechter, R.S., "The Variational Method in Engineering". Mc Graw-Hill Book Company, N.Y. (1967)
- (63) Kantorovich, L.V. and Krylov, V.I., "Approximate Methods of Higher Analysis". Noordhoff, Erven P., Groningen, N.V., Netherlands (1958)
- (64) Smith, G.W. and Wood, R.C., "Principles of Analogue Computation". Mc Graw-Hill Book Company, N.Y. (1959)
- (65) Korn, G.A. and Korn, T.M., "Electronic Analog and Hybrid Computers", 2^a Ed. Mc Graw-Hill Book Company, N.Y. (1964)
- (66) Davies, O.L., "Métodos Estadísticos". Ed. Aguilar. Madrid (1960)
- (67) Friedman, M. y Savage, L.J., "Selected Techniques of Statistical Analysis", Ed. Mc Graw-Hill, N.Y. (1947)
- (68) Spendley, W., Hext, G.R. y Himsworth, F.R., "Technometrics", 4, No. 4, 441-61 (1962)
- (69) Nelder, J.A. y Nead, R., "Computer J.", 3, No. 4, 308 (1965)
- (70) Box, M.J., "Computer J.", 8, No 1, 42 (1965)
- (71) Umeda, T. e Ichikawa, A., "Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.", 10, No, 2, 229 (1971)
- (72) Domingo Campos, F.J., "Tesis Doctoral", Barcelona

(1974)

- (73) Hotelling, H., Ann. Math. Statist., 15, 297 - 306

(1944)

- (74) Plackett, R.L. y Burman, J.P., Biometrika, 33, 305-325 (1946)

- (75) Box, G.E.P. y Hunter, J.S., Ann. Math. Statist., 28 No, 1, 195-24 (1957)

- (76) Box, G.E.P., Biometrika, 39 , 49-57 (1952)

- (77) Tocher, K.D., Biometrika, 39 , 109-117 (1952)

- (78) Box, G.E.P. y Wilson, K.B., J. Roy. Statist. Soc., Series B, 13, 1-45 (1951)

- (79) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc. 38, 2221 (1916)

- (80) Corrigan, T.E., Chem. Eng. Fundamentals, Mc. Graw-Hill, (1955 y sig.)

- (81) Puig Adam, P., Ecuaciones diferenciales, 9ª Ed., p. 202, Madrid (1966)

- (82) Cuenca Sanchez de Castro, Cristina, C.S.I.C., "Tesis Doctoral", Madrid (1973)

- (83) Natta, G., Mantica, E., Gazz. Chim. Ital. 81, 164 (1951)

- (84) Natta, G., Mantica, E., J. Am. Chem. Soc. 74, 3152 (1952)